

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 8 7 9 2 0

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 7 9 2 0]

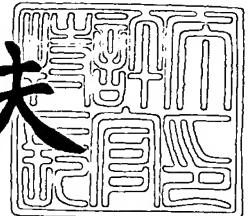
出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

Atsushi SUGASAKI, et al. Q77298
POLYMERIZABLE COMPOSITION AND
PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR
Date Filed: September 30, 2003
Darryl Mexic (202) 293-7060
1 of 3

2 0 0 3 年 7 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 9 8 2 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-03758
【提出日】 平成14年 9月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/028

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 菅 ▲崎 ▼ 敦司

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 國田 一人

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

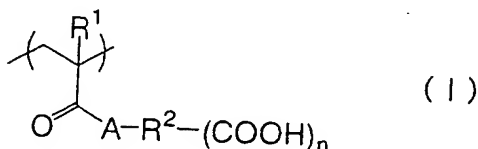
【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマー、赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物を含有する感光層を備えてなることを特徴とする平版印刷版原版。

【化 1】



(一般式 (I) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から構成され、置換基を除いた原子数 2 ～ 30 である連結基を表す。A は酸素原子又は $-\text{NR}^3-$ を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の一価の炭化水素基を表す。n は 1 ～ 5 の整数を表す。)

【請求項 2】 前記一般式 (I) において、 R^2 で表される連結基が、アルキレン構造を有すること、又は、アルキレン構造がエステル結合を介して連結された構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】 支持体上に、バインダーポリマー、赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物を含有し、pH 10 ～ 13.5 のアルカリ現像液に対する未露光部の現像速度が 80 nm/sec 以上、かつ、該アルカリ現像液の浸透速度が 100 nF/sec 以下である感光層を備えてなることを特徴とする平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はネガ型の平版印刷版原版に関し、特に、赤外線レーザによる高感度で

書き込み可能なネガ型の平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、平版印刷版原版としては親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有するPS版が広く用いられ、その製版方法として、通常は、リスフィルムを介してマスク露光（面露光）後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。近年、画像情報をコンピューターを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきている。そして、その様なデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用される様になってきた。その結果レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフィルムを介すこと無く、直接印刷版を製造するコンピュータートゥ プレート（CTP）技術が切望されており、これに適応した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題となっている。

【0003】

このような走査露光可能な平版印刷版原版としては、親水性支持体上にレーザー露光によりラジカルやブロンズテッド酸などの活性種を発生しうる感光性化合物を含有した親油性感光性樹脂層（以下、感光層ともいう）を設けた構成が提案され、既に上市されている。この平版印刷版原版をデジタル情報に基づきレーザー走査し活性種を発生せしめ、その作用によって感光層に物理的、或いは化学的な変化を起こし不溶化させ、引き続き現像処理することによってネガ型の平版印刷版を得ることができる。特に、親水性支持体上に感光スピードに優れる光重合開始剤、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物、及びアルカリ現像液に可溶なバインダーポリマーとを含有する光重合型の感光層、及び必要に応じて酸素遮断性の保護層とを設けた平版印刷版原版は、生産性に優れ、更に現像処理が簡便であり、解像度や着肉性もよいといった利点から、望ましい印刷性能を有する刷版となりうる。

【0004】

従来、感光層を構成するバインダーポリマーとしては、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸

共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等のアルカリ現像可能な有機高分子ポリマーが用いられてきた（例えば、特許文献 1 ～ 8 参照。）。しかし、従来のこうしたバインダーポリマーを含有する感光層を設けた平版印刷版原版では、硬化しているはずの画像部において硬化が不十分であることに起因して、硬化が不十分である画像部に現像液が浸透してしまい、結果的に、感光層にダメージを与え、耐刷性を低下させていた。この問題に対して、画像部への現像液の浸透を抑制しようとした場合、非画像部の現像性が犠牲になるのが常であり、画像部の現像液浸透抑制と、非画像部の高現像性との両立は非常に困難な問題であった。

【 0 0 0 5 】**【特許文献 1】**

特開昭 5 9 - 4 4 6 1 5 号公報

【特許文献 2】

特公昭 5 4 - 3 4 3 2 7 号公報

【特許文献 3】

特公昭 5 8 - 1 2 5 7 7 号公報

【特許文献 4】

特公昭 5 4 - 2 5 9 5 7 号公報

【特許文献 5】

特開昭 5 4 - 9 2 7 2 3 号公報

【特許文献 6】

特開昭 5 9 - 5 3 8 3 6 号公報

【特許文献 7】

特開昭 5 9 - 7 1 0 4 8 号公報

【特許文献 8】

特開 2 0 0 2 - 4 0 6 5 2 号公報

【 0 0 0 6 】**【発明が解決しようとする課題】**

従って本発明の目的は、上記従来の課題を解決し、耐刷性と画像形成性に優れた平版印刷版原版、特にレーザー光による描画に適した平版印刷版原版を提供す

ることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

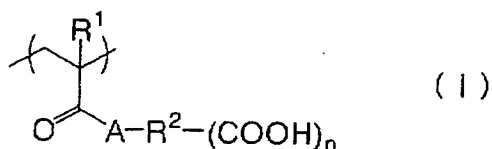
本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のバインダーポリマーを含有する感光層を用いる、及び／又は、アルカリ現像液に対する現像速度及び浸透速度が所望の範囲である感光層を用いることで、上記目的が達成されることを見出し、本発明を成すに至った。

【0008】

すなわち、本発明の第1の態様は、支持体上に、下記一般式(I)で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマー、赤外吸収色素、重合開始剤及び重合性化合物を含有する感光層を備えてなることを特徴とする平版印刷版原版。

【0009】

【化2】



【0010】

(一般式(I)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から構成され、置換基を除いた原子数2～30である連結基を表す。Aは酸素原子又は $\text{---NR}^3\text{---}$ を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素基を表す。 n は1～5の整数を表す。)

また、上記一般式(I)において、 R^2 で表される連結基が、アルキレン構造を有すること、又は、アルキレン構造がエステル結合を介して連結された構造を有することがより好ましい。

【0011】

また、本発明の第2の態様は、

支持体上に、バインダーポリマー、赤外吸収色素、重合開始剤及び重合性化合物を含有し、 $\text{pH } 10 \sim 13.5$ のアルカリ現像液に対する未露光部の現像速度が 80 nm/sec 以上、かつ、該アルカリ現像液の浸透速度が 100 nF/sec 以下である感光層を備えてなることを特徴とする平版印刷版原版である。

なお、ここで、 $\text{pH } 10 \sim 13.5$ のアルカリ現像液による現像速度とは、感光層の膜厚 (m) を現像に要する時間 (sec) で除した値であり、アルカリ現像液の浸透速度とは、導電性支持体上に前記感光層を製膜し、現像液に浸漬した場合の静電容量 (F) の変化速度を示す値である。

【0012】

本発明の作用は明確ではないが以下のように推測される。

本発明の第1の態様における平版印刷版原版に用いられる、一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマーは、現像液に対する拡散性とアルカリ応答性 (アルカリ水溶液に対する可溶性) に優れており、僅かな酸含量 (即ち、酸価が充分でない場合) であっても現像液への溶解性に優れる。これにより、このようなバインダーポリマーを含有する平版印刷版原版の感光層は、酸含量に起因する現像液浸透ダメージを抑制しつつ、高現像性を維持することが可能であると思われる。

また、本発明の第2の態様における平版印刷版原版の感光層は、アルカリ現像液に対する現像速度と浸透速度が上記の範囲であるため、露光領域においては表面が十分に硬化して高強度な画像部が形成され、アルカリ現像液の浸透を抑制し、かつ、未露光部においてはアルカリ現像液への溶解速度が速いという特性を有するものである。このため、所望の、画像部の現像液浸透抑制能と、非画像部の現像性能との両立に優れたものとなると推測される。また、アルカリ現像液に対する現像速度と浸透速度が上記の範囲に制御するためには、一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマーを用いることがより好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の平版印刷版原版について説明する。

本発明の第1の態様としての平版印刷版原版は、支持体上に、前記一般式 (I)

)で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマー、赤外吸収色素、重合開始剤及び重合性化合物を含有する感光層を備えてなることを特徴とする。

また、本発明の第2の態様としての平版印刷版原版は、支持体上に、バインダーポリマー、赤外吸収色素、重合開始剤及び重合性化合物を含有し、 $\text{pH } 10 \sim 13.5$ のアルカリ現像液に対する未露光部の現像速度が 80 nm/sec 以上、かつ、該アルカリ現像液の浸透速度が 100 nF/sec 以下である感光層を備えてなることを特徴とする。

【0014】

まず、本発明の平版印刷版原版の感光層について詳細に説明する。

本発明における感光層は、前記一般式(I)で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマー、赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物を含有する、若しくは、バインダーポリマー、赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物を含有し、 $\text{pH } 10 \sim 13.5$ の現像液に対する未露光部の現像速度が 80 nm/sec 以上、かつ、現像液浸透速度が 100 nF/sec 以下であることを要する。

【0015】

[バインダーポリマー]

(本発明の第1の態様としての平版印刷版原版における感光層に含まれるバインダーポリマー)

本発明の第1の態様としての平版印刷版原版における感光層に含まれるバインダーポリマーは、前記一般式(I)で表される繰り返し単位を有する。以下、一般式(I)で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマーを、適宜、特定バインダーポリマーと称し、詳細に説明する。

まず、一般式(I)における R^1 は、水素原子又はメチル基を表し、特にメチル基が好ましい。

【0016】

一般式(I)における R^2 で表される連結基は、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から構成されるもので、その置換基を除いた原子数は $2 \sim 30$ である。具体的には、アルキレン、置換アルキレン、アリーレン、

置換アリーレンなどが挙げられ、これらの2価の基がアミド結合やエステル結合で複数連結された構造を有していてもよい。

鎖状構造の連結基としては、エチレン、プロピレン等が挙げられる。また、これらのアルキレンがエステル結合を介して連結されている構造もまた好ましいものとして例示することができる。

【0017】

この中でも、一般式(I)における R^2 で表される連結基は、炭素原子数3から30までの脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 価の炭化水素基であることが好ましい。より具体的には、任意の置換基によって一個以上置換されていてもよいシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ジシクロヘキシル、ターシクロヘキシル、ノルボルナン等の脂肪族環状構造を有する化合物を構成する任意の炭素原子上の水素原子を $(n+1)$ 個除き、 $(n+1)$ 価の炭化水素基としたものを挙げることができる。また、 R^2 は、置換基を含めて炭素数3から30であることが好ましい。

【0018】

脂肪族環状構造を構成する化合物の任意の炭素原子は、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で、一個以上置き換えられていてもよい。耐刷性の点で、 R^2 は縮合多環脂肪族炭化水素、橋架け環脂肪族炭化水素、スピロ脂肪族炭化水素、脂肪族炭化水素環集合(複数の環が結合又は連結基でつながったもの)等、2個以上の環を含有してなる炭素原子数5から30までの置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 価の炭化水素基であることが好ましい。この場合も炭素数は置換基が有する炭素原子を含めてのものである。

【0019】

R^2 で表される連結基としては、更に、原子数が5~10のものが好ましく、構造的には、鎖状構造であって、その構造中にエステル結合を有するものや、前記の如き環状構造を有するものが好ましい。

【0020】

R^2 で表される連結基に導入可能な置換基としては、水素を除く1価の非金属

原子団を挙げることができ、ハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$ ）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、 N -アルキルアミノ基、 N 、 N -ジアルキルアミノ基、 N -アリールアミノ基、 N 、 N -ジアリールアミノ基、 N -アルキル- N -アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、 N -アルキルカルバモイルオキシ基、 N -アリールカルバモイルオキシ基、 N 、 N -ジアルキルカルバモイルオキシ基、 N 、 N -ジアリールカルバモイルオキシ基、 N -アルキル- N -アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミノ基、 N -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 N' -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアルキルウレイド基、 N' -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリールウレイド基、 N -アルキルウレイド基、 N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアルキル- N -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアルキル- N -アリールウレイド基、 N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アリール- N -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアリール- N -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアリール- N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリール- N -アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基及びその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、 N -アルキルカルバモイル基、 N 、 N -ジアルキルカルバモイル基、 N -アリールカルバモイル基、 N 、 N -ジアリールカルバモイル基、 N -アルキル- N -アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）及びその共役塩基基、アルコキシスル

ホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスル
 フィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフ
 イナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-ア
 リールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基
 、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,
 N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル
 基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニル
 スルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-
 アリールスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{aryl})$) 及び
 その共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oalkyl})_3$)、アリーロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oaryl})_3$)、
 ヒドロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホ
 スホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルア
 リールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアル
 キルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、モノ
 アリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、
 シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})_2$)、ジアリ
 ールボリル基 ($-\text{B}(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、ジヒドロキシボリル基 ($-\text{B}(\text{OH})_2$) 及びその共
 役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})(\text{OH})$) 及びそ
 の共役塩基基、アリールヒドロキシボリル基 ($-\text{B}(\text{aryl})(\text{OH})$) 及び

その共役塩基基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0021】

感光層の設計にもよるが、水素結合可能な水素原子を有する置換基や、特に、カルボン酸よりも酸解離定数 (pK_a) が小さい酸性を有する置換基は、耐刷性を下げる傾向にあるので好ましくない。一方、ハロゲン原子や、炭化水素基 (アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基)、アルコキシ基、アリーロキシ基などの疎水性置換基は、耐刷を向上する傾向にあるのでより好ましく、特に、環状構造がシクロペンタンやシクロヘキサン等の6員環以下の単環脂肪族炭化水素である場合には、このような疎水性の置換基を有していることが好ましい。これら置換基は可能であるならば、置換基同士、又は置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基は更に置換されていてもよい。

【0022】

一般式 (I) における A が NR^3 である場合の R^3 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基を表す。この R^3 で表される炭素数 1 ~ 10 までの一価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-ノルボルニル基等の炭素数 1 ~ 10 までの直鎖状、分枝状、又は環状のアルキル基が挙げられる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の炭素数 1 ~ 10 までのアリール基、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を 1 個含有する炭素数 1 ~ 10 までのヘテロアリール基、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基等が挙げられる。

アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル

基、1-メチル-1-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等の炭素数1~10までの直鎖状、分枝状、又は環状のアルケニル基が挙げられる。

アルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-オクチニル基等の炭素数1~10までのアルキニル基が挙げられる。 R^3 が有してもよい置換基としては、 R^2 が導入し得る置換基として挙げたものと同様である。但し、 R^3 の炭素数は、置換基の炭素数を含めて1~10である。

一般式(I)におけるAは、合成が容易であることから、酸素原子又は-NH-であることが好ましい。

【0023】

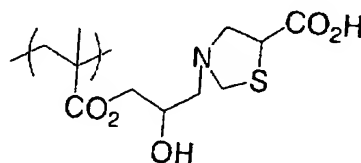
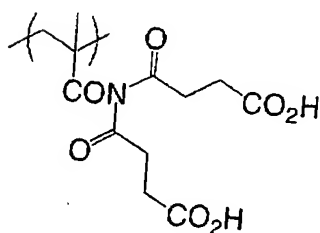
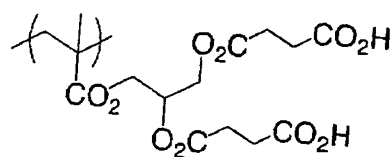
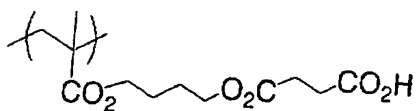
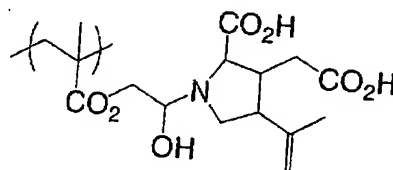
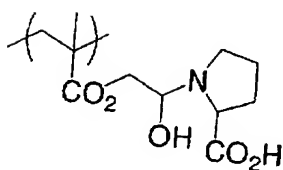
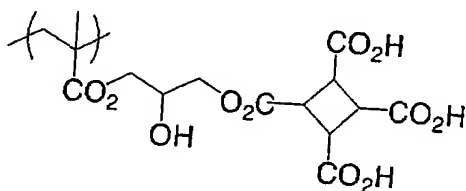
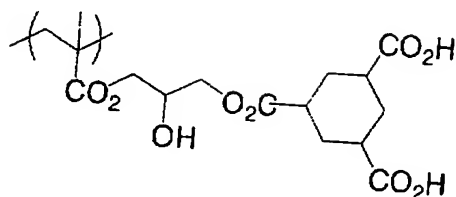
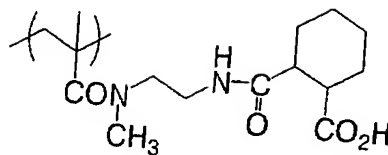
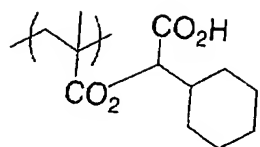
一般式(I)におけるnは、1~5の整数を表し、耐刷の点で好ましくは1である。

【0024】

以下に、特定バインダーポリマー一般式(I)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

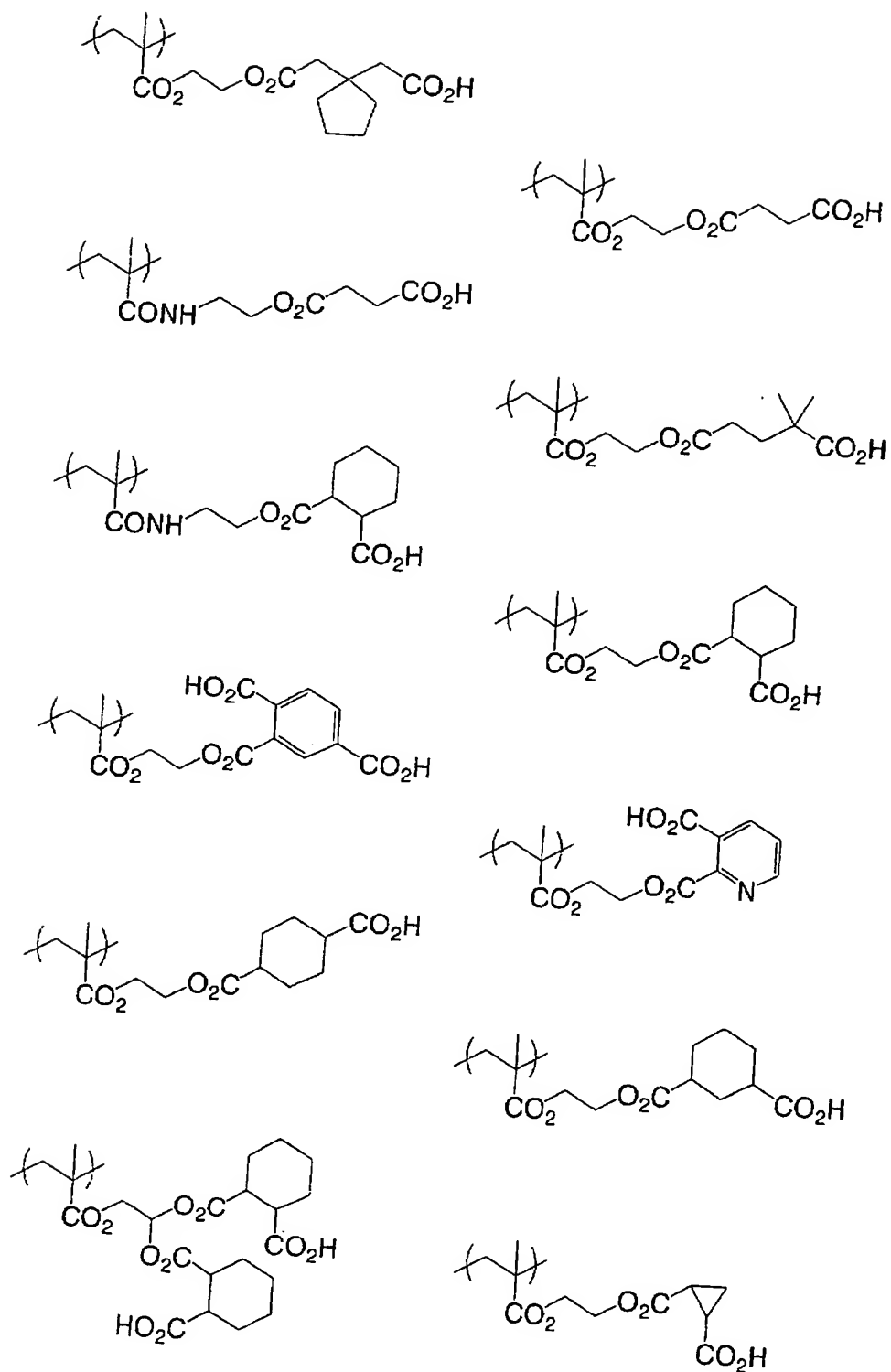
【0025】

【化3】



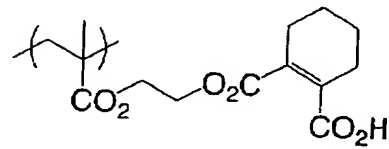
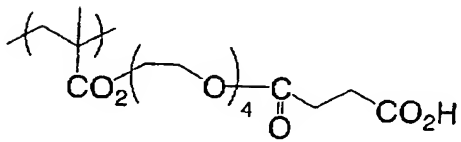
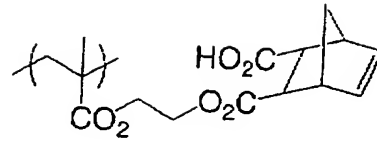
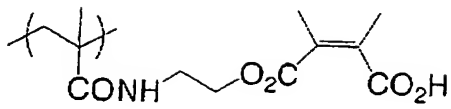
【0026】

【化4】



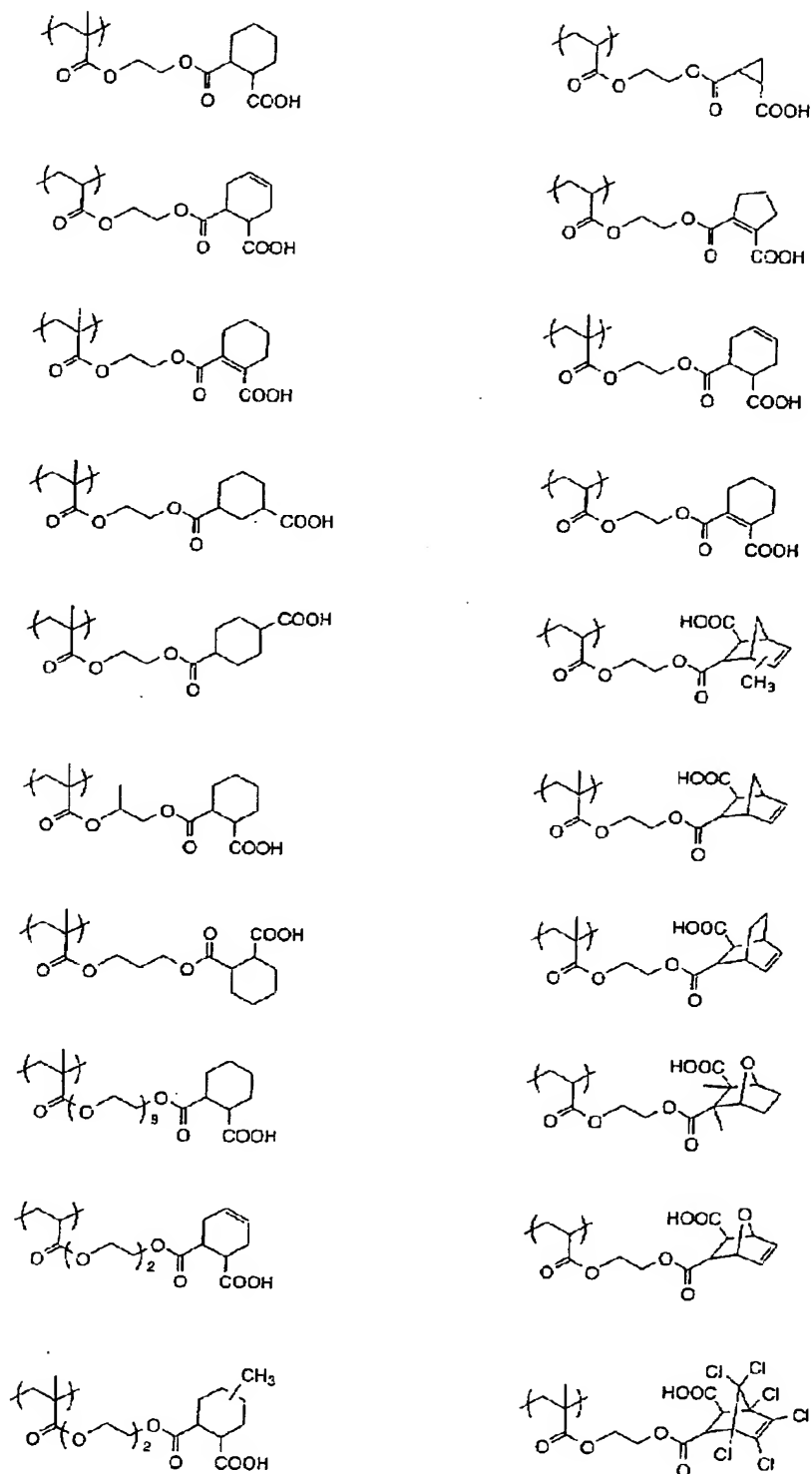
【0027】

【化5】



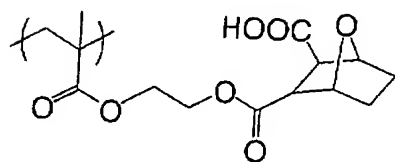
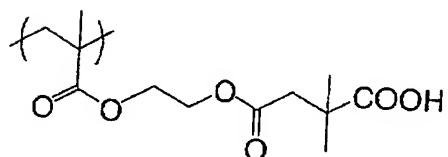
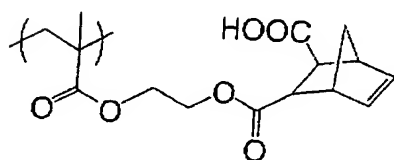
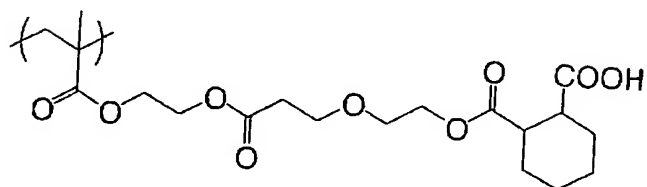
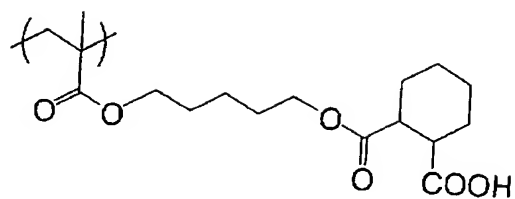
【0028】

【化6】



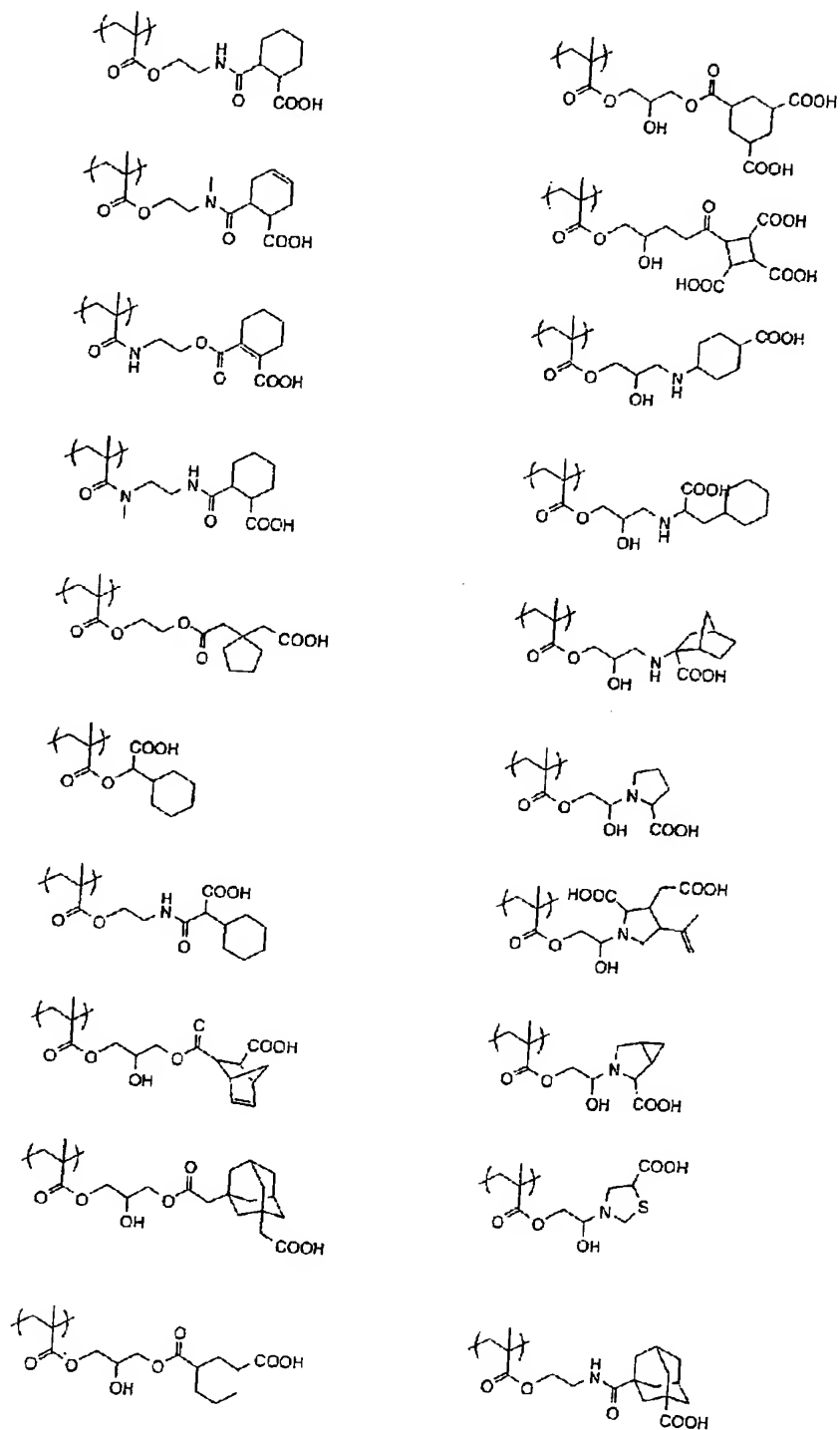
【0029】

【化7】



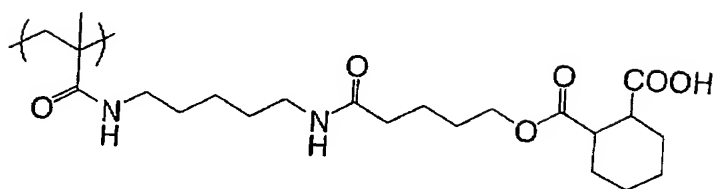
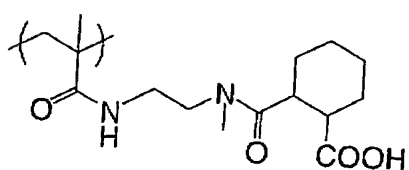
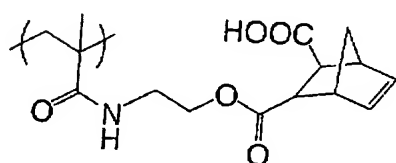
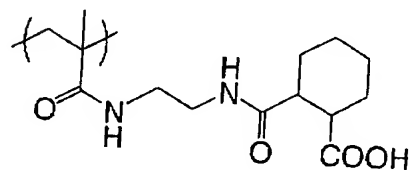
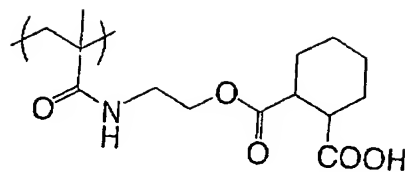
【0030】

【化8】



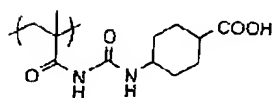
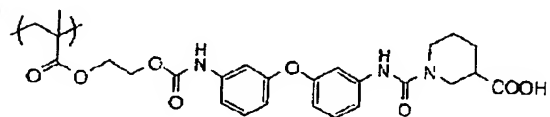
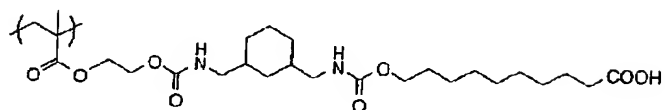
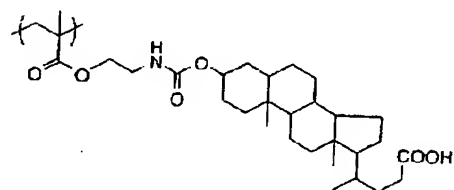
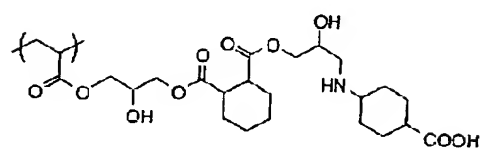
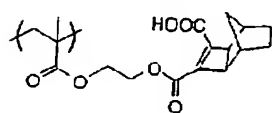
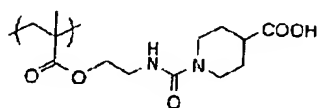
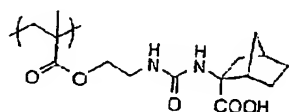
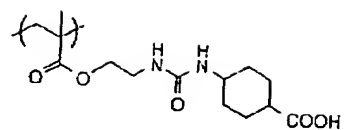
【0031】

【化9】



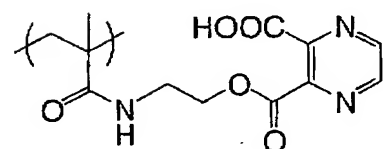
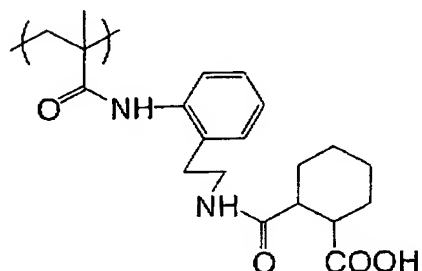
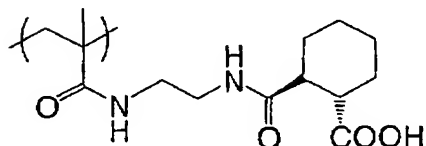
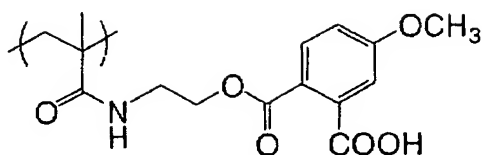
【0032】

【化10】



【0033】

【化 11】



【0034】

一般式 (I) で表される繰り返し単位は、バインダーポリマー中に 1 種類だけであってもよいし、2 種類以上含有していてもよい。本発明における特定バインダーポリマーは、一般式 (I) で表される繰り返し単位だけからなるポリマーであってもよいが、通常、他の共重合成分と組み合わせられ、コポリマーとして使用される。コポリマーにおける一般式 (I) で表される繰り返し単位の総含有量は、その構造や、感光層の設計等によって適宜決められるが、好ましくはポリマー成分の総モル量に対し、1～99 モル%、より好ましくは 5～40 モル%、更に好ましくは 5～20 モル% の範囲で含有される。

【0035】

コポリマーとして用いる場合の共重合成分としては、ラジカル重合可能なモノマーであれば従来公知のものを制限なく使用できる。具体的には、「高分子データハンドブック—基礎編—（高分子学会編、培風館、1986）」記載のモノマー類が挙げられる。このような共重合成分は1種類であってもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0036】

本発明における特定バインダーポリマーの分子量は、画像形成性や耐刷性の観点から適宜決定される。通常、分子量が高くなると、耐刷性は優れるが、画像形成性は劣化する傾向にある。逆に、低いと、画像形成性はよくなるが、耐刷性は低くなる。好ましい分子量としては、2,000～1,000,000、より好ましくは5,000～500,000、更に好ましくは10,000～200,000の範囲である。

【0037】

また、本発明の第1の態様としての平版印刷版原版における感光層に用いられるバインダーポリマーは、特定バインダーポリマー単独であってもよいし、他のバインダーポリマーを1種以上併用して、混合物として用いてもよい。併用されるバインダーポリマーは、バインダーポリマー成分の総重量に対し1～60重量%、好ましくは1～40重量%、更に好ましくは1～20重量%の範囲で用いられる。併用できるバインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、具体的には、本業界においてよく使用されるアクリル主鎖バインダーや、ウレタンバインダー等が好ましく用いられる。また、後述する、本発明の第2の態様としての平版印刷版原版における感光層に含まれるバインダーポリマーも好適に併用することができる。

【0038】

感光層中での特定バインダーポリマー及び併用してもよいバインダーポリマーの合計量は、適宜決めることができるが、感光層中の不揮発性成分の総重量に対し、通常10～90重量%、好ましくは20～80重量%、更に好ましくは30～70重量%の範囲である。

また、このようなバインダーポリマーの酸価 (meq/g) としては、2.0

0～3.60の範囲であることが好ましい。

【0039】

(本発明の第2の態様としての平版印刷版原版における感光層に含まれるバインダーポリマー)

本発明の第2の態様としての平版印刷版原版における感光層に含まれるバインダーポリマーは、ラジカル重合性基を有するバインダーポリマーであることが好ましい。そのラジカル重合性基としては、ラジカルにより重合することが可能であれば特に限定されないが、 α -置換メチルアクリル基 $[-OC(=O)-C(CH_2Z)=CH_2]$ 、 Z =ヘテロ原子から始まる炭化水素基、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基が挙げられ、この中でも、アクリル基、メタクリル基が好ましい。

バインダーポリマー中のラジカル重合性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量)は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは1.0～7.0mmol、最も好ましくは2.0～5.5mmolである。この含有量が、0.1mmolより少ないと硬化性が低く低感度となる場合がある。また、含有量が10.0mmolよりも大きいと、不安定化し保存性が低下する場合がある。

【0040】

また、バインダーポリマーは、更に、アルカリ可溶性基を有するものが好ましい。バインダーポリマー中のアルカリ可溶性基の含有量(中和滴定による酸価)は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1～3.0mmol、より好ましくは0.2～2.0mmol、最も好ましくは0.45～1.0mmolである。この含有量が、0.1mmolより少ないと現像時に析出し現像カスが発生する場合がある。また、含有量が3.0mmolよりも大きいと、親水性が高すぎて耐刷性が低下する場合がある。

【0041】

このようなバインダーポリマーの重量平均分子量は、好ましくは2,000～1,000,000、より好ましくは10,000～300,000、最も好ましくは20,000～200,000の範囲である。この重量平均分子量が2,

000より小さいと、皮膜性が低下し耐刷性が劣化する場合がある。また、重量平均分子量が1,000,000より大きいと、塗布溶剤に溶けにくく塗布性が低下する場合がある。

【0042】

また、このようなバインダーポリマーのガラス転移点 (T_g) は、好ましくは $70 \sim 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 250^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $90 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲である。このガラス転移点が 70°C より低いと、保存安定性が低下し耐刷性が劣化する場合がある。また、ガラス転移点が 300°C より高いと、感光層中のラジカル移動度が低下し低感度となる場合がある。

バインダーポリマーのガラス転移点を高めるため手段としては、その分子中に、アミド基やイミド基を含有することが好ましく、特に、メタクリルアミドメタクリルアミド誘導体を含有することが好ましい。

【0043】

本発明の第2の態様としての平版印刷版原版における感光層に用いられるバインダーポリマーとしては、特に、上述の本発明の第1の態様としての平版印刷版原版における感光層に用いられる特定バインダーポリマーを用いることが好ましい。この特定バインダーポリマーを用いることで、感光層における、未露光部の現像速度や、アルカリ現像液の浸透速度を所望の範囲内に制御することが容易となる。

【0044】

[感光層]

本発明の平版印刷版における特に好ましい感光層は、必須成分として、上述のバインダーポリマー、赤外線吸収剤、重合開始剤、及び重合性化合物（付加重合性化合物ともいう）を含有してなる熱重合性ネガ型感光層である。このような熱重合性ネガ型感光層は、熱により重合開始剤が分解し、ラジカルを発生させ、この発生したラジカルにより重合性化合物が重合反応を起こすという機構を有する。更に、本発明における平版印刷版原版は、 $300 \sim 1,200\text{ nm}$ の波長を有するレーザー光での直接描画での製版に特に好適であり、従来の平版印刷版原版に比べ、高い耐刷性及び画像形成性を発現する。

【0045】

以下に、バインダーポリマー以外の感光層中に添加される成分について説明する。本発明の平版印刷版原版の感光層には、上記必須成分の他、必要に応じて、着色剤、可塑剤、重合禁止剤などの種々の添加剤を加えてもよい。

【0046】

[重合性化合物]

熱重合性ネガ型感光層に使用される、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0047】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサングリオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサングリオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0048】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサングリオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0049】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレ

ングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0050】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0051】

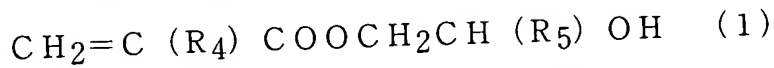
また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げるることができる。

【0052】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有

するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(1)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0053】



(ただし、 R_4 及び R_5 は、 H 又は CH_3 を示す。)

【0054】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0055】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0056】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等

の使用方法的詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることもある。また、基板や後述のオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感光層中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、感光層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、付加重合性化合物は、感光層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5～80重量%、更に好ましくは25～75重量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0057】

[赤外線吸収剤]

本発明の平版印刷版原版を、760から1,200nmの赤外線を発するレーザーを光源により画像形成する場合には、通常、赤外線吸収剤を用いることが必須である。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、後述する重合開始剤（ラジカル発生剤）が熱分解し、

ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長 760 nm から 1200 nm に吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0058】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0059】

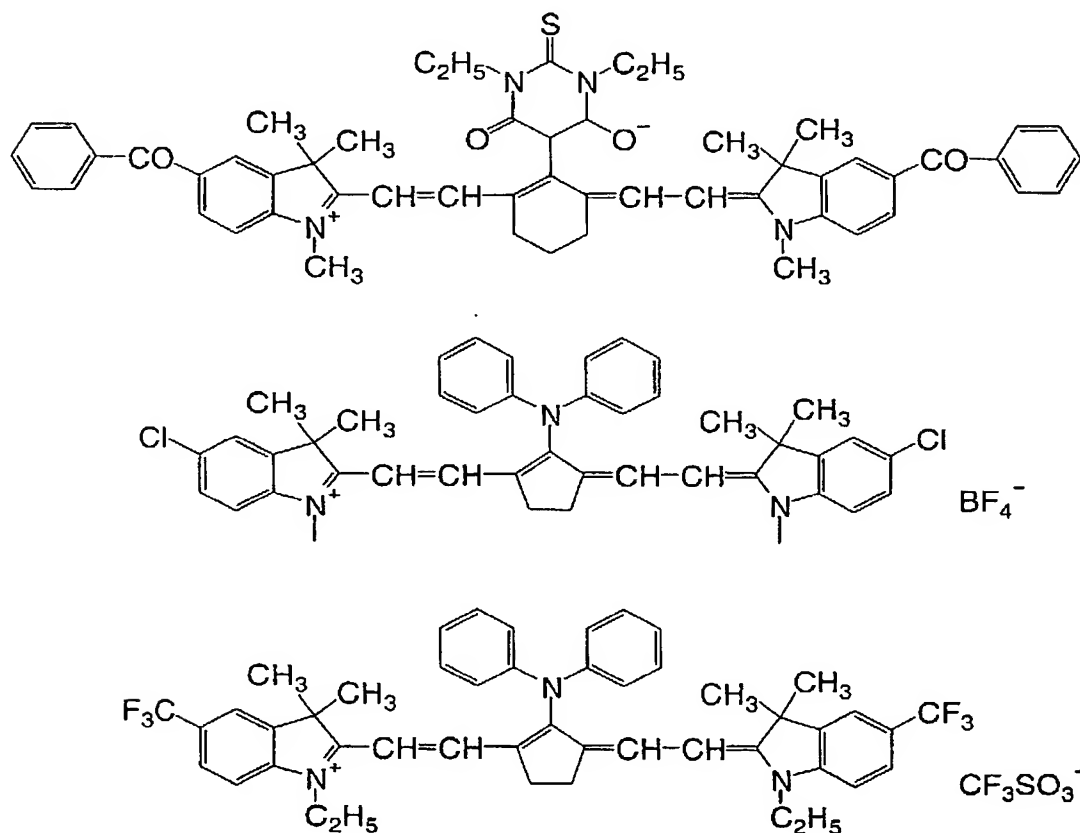
また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4

、756、993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

また、本発明の赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特願平2001-6326、特願平2001-237840記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0060】

【化12】

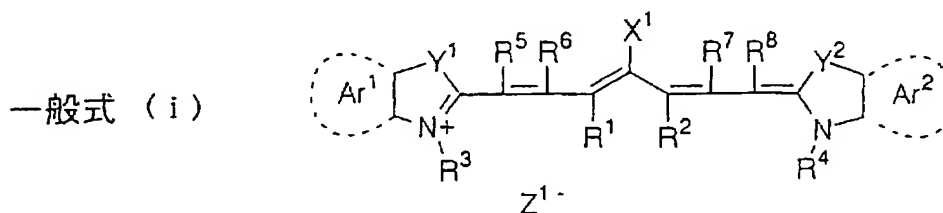


【0061】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(i)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0062】

【化13】



【0063】

一般式 (i) 中、 X^1 は、ハロゲン原子、または X^2-L^1 を示す。ここで、 X^2 は酸素原子、または、硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^1 および R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0064】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z^{1-} は、対アニオンを示す。ただし、 R^1 から R^8 のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Z^{1-} は必要ない。好ましい Z^{1-} は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキ

サフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (i) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 9 公報の段落番号 [0 0 1 7] から [0 0 1 9] に記載されたものを挙げることができる。

また、特に好ましい他の例としてさらに、前記した特願平 2 0 0 1 - 6 3 2 6 、特願平 2 0 0 1 - 2 3 7 8 4 0 明細書に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1 9 7 7 年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1 9 8 6 年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1 9 8 4 年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【 0 0 6 6 】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【 0 0 6 7 】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表

面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0068】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると感光層の均一性の点で好ましくない。

【0069】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0070】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型平版印刷版原版を作成した際に、感光層の波長 760nm ～ 1200nm の範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で 0.5 ～ 1.2 の範囲にあるように添加する。好ましくは、 0.6 ～ 1.15 の範囲である。吸光度がこの範囲外の場合、画像部の強度が低下し、印刷時の印刷枚数が減少する。その原因については明確ではないが、吸光度が 0.5 未満の場合は、照射された赤外線を十分に吸収することができず、結果として感光層全般におけるラジカル重合が十分進行しないためと推測できる。また、吸光度が 1.2 より大きい場合は、感光層の最表面だけが赤外線を吸収し、支持体近傍には赤外線が届かないため、結果として支持体近傍でのラジカル重合が起こらず、支持体と感光層の接着力が不足するためと推測できる。

感光層の吸光度は、感光層に添加する赤外線吸収剤の量と感光層の厚みにより

調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。測定方法としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

【0071】

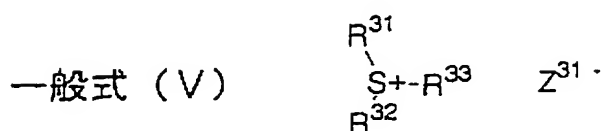
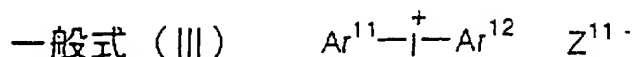
[重合開始剤]

前記重合性化合物における硬化反応を開始、進行させるための重合開始剤としては、熱により分解してラジカルを発生する熱分解型のラジカル発生剤が有用である。このようなラジカル発生剤は前述する赤外線吸収剤と併用することで、赤外線レーザーを照射した際に赤外線吸収剤が発熱し、その熱によりラジカルを発生するものであり、これらの組合せによりヒートモード記録が可能となる。

ラジカル発生剤としては、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジドなどが挙げられるが、オニウム塩が高感度であり、好ましい。以下に、本発明においてラジカル重合開始剤として好適に用い得るオニウム塩について説明する。好ましいオニウム塩としては、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (III) ~ (V) で表されるオニウム塩である。

【0072】

【化 14】



【0073】

式 (III) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0074】

式 (IV) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 Z^{21-}

は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0 0 7 5】

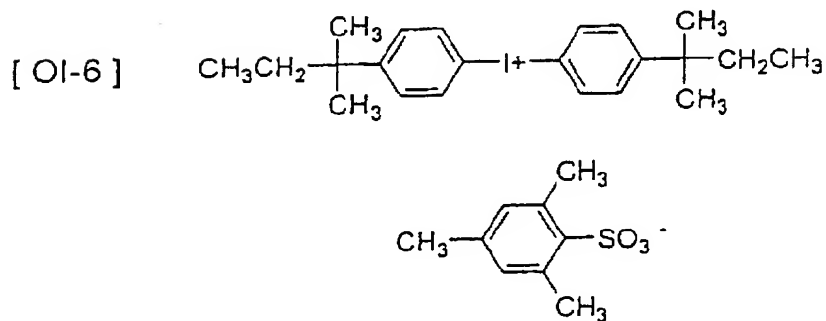
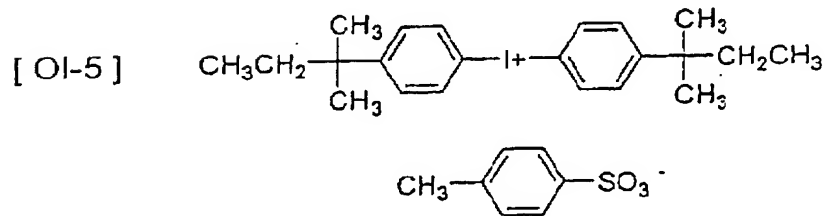
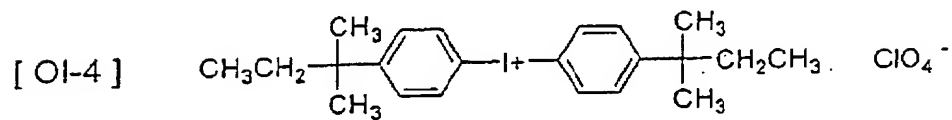
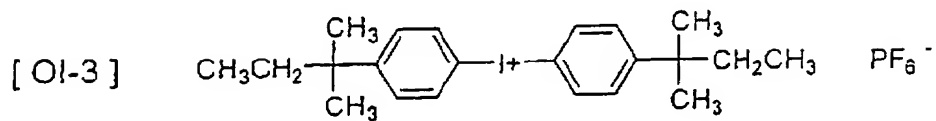
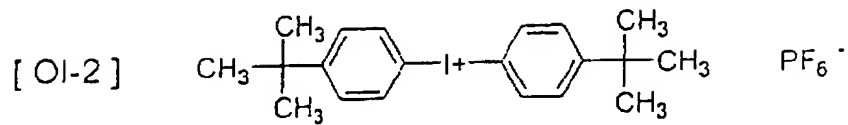
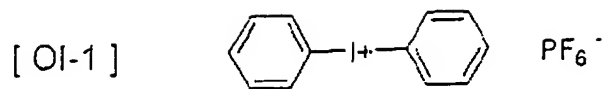
式 (V) 中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 2 0 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 1 2 個以下のアルキル基、炭素原子数 1 2 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 1 2 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0 0 7 6】

本発明において、ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 6 9 6 号公報に記載されたもの等を挙げることができる。以下に、本発明において、好適に用いることのできる一般式 (III) で示されるオニウム塩 ($[OI-1] \sim [OI-10]$)、一般式 (IV) で示されるオニウム塩 ($[ON-1] \sim [ON-5]$)、及び一般式 (V) で示されるオニウム塩 ($[OS-1] \sim [OS-7]$) の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

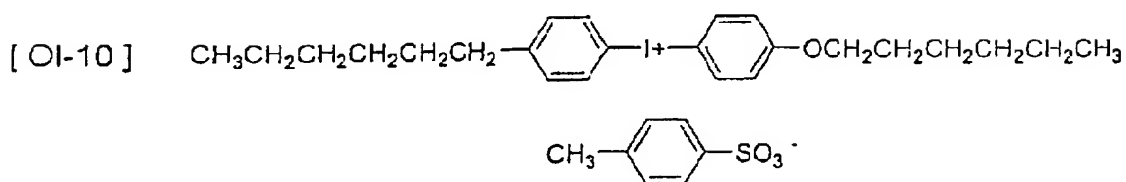
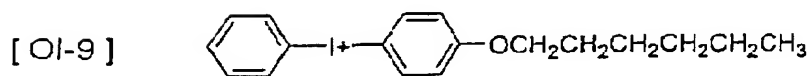
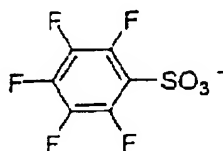
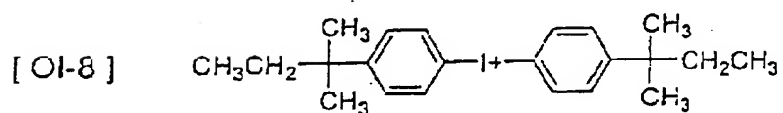
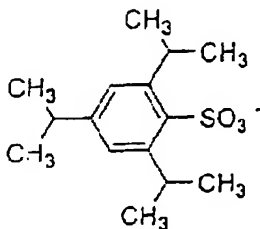
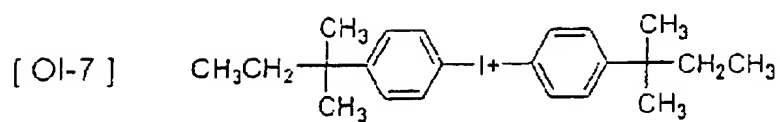
【0 0 7 7】

【化15】



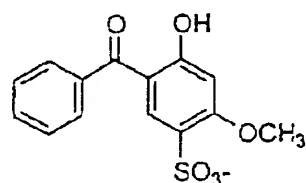
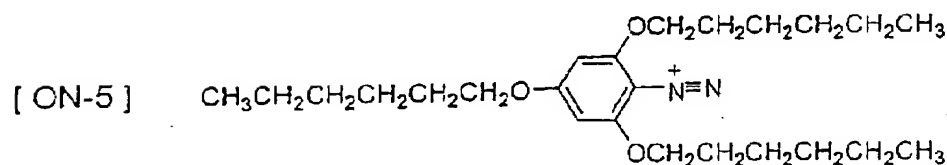
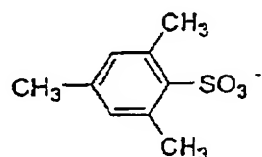
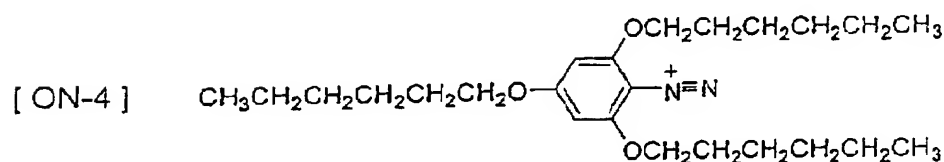
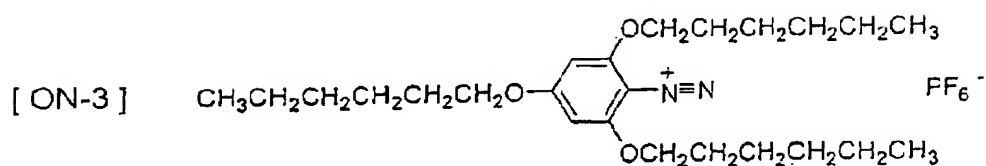
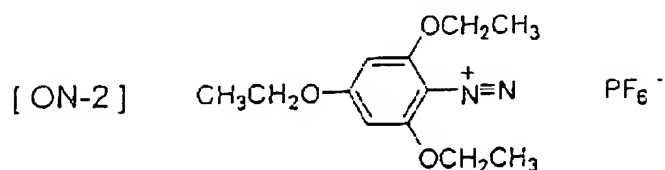
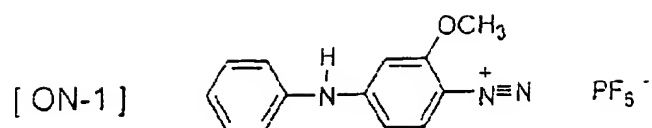
【0078】

【化16】



【0079】

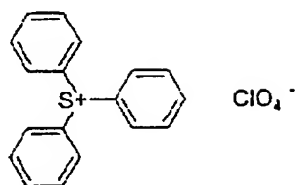
【化 17】



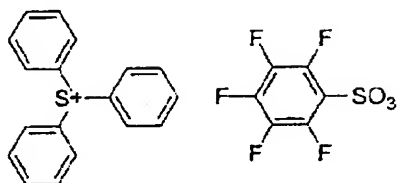
【0080】

【化18】

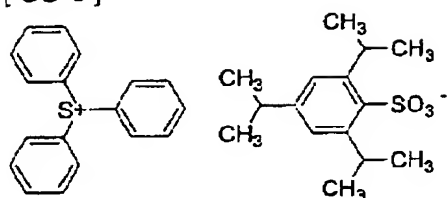
[OS-1]



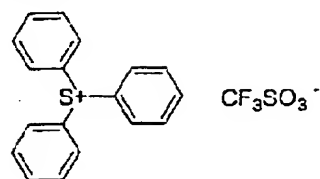
[OS-2]



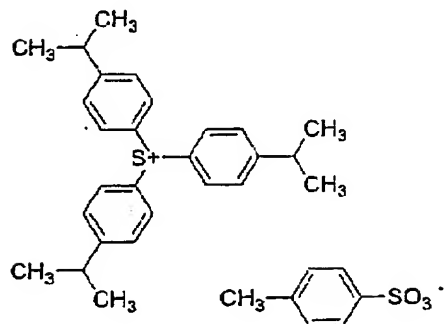
[OS-3]



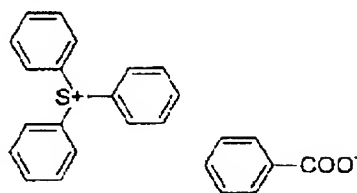
[OS-4]



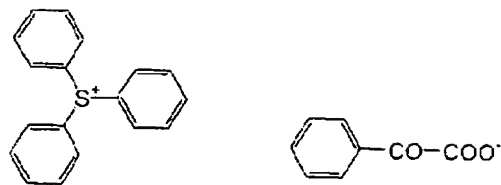
[OS-5]



[OS-6]



[OS-7]



【0081】

本発明において用いられるラジカル発生剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下

で実施することができる。

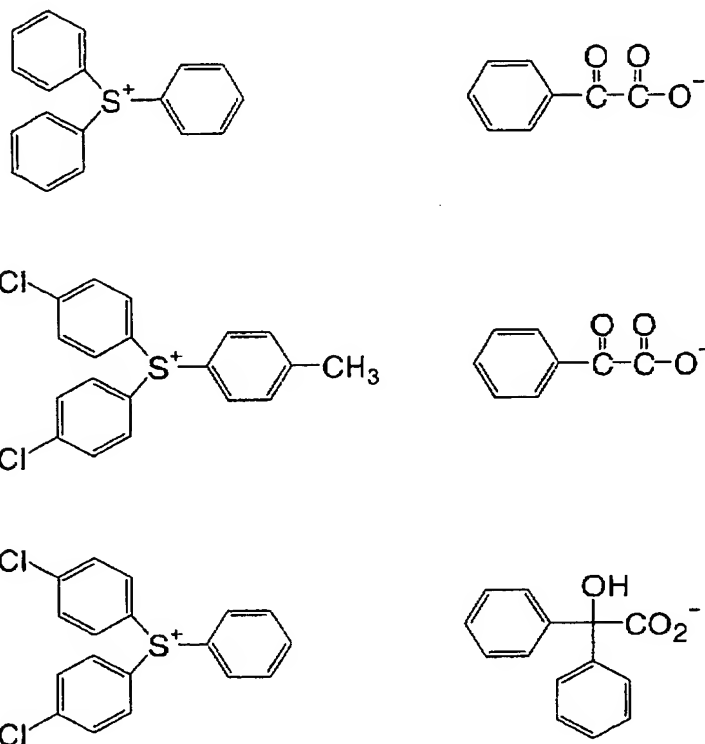
【0082】

また、他の好ましい重合開始剤として、特願平2000-266797号、特願平2001-177150号、特願平2000-160323号、特願平2000-184603号記載の特定の芳香族スルホニウム塩が挙げられる。

以下に、本発明に適用し得る他の好ましい重合開始剤である特願平2000-266797、特願平2001-177150に記載の代表的な化合物を例示する。

【0083】

【化19】



【0084】

これらの重合開始剤は、感光層を構成する全固形分に対し0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%の割合で添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時に非画像部に汚れが発生しやすくなる傾向がある。こ

これらの重合開始剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0085】

本発明の平版印刷版原版の感光層として好ましい熱重合性ネガ型感光層には、以上の基本成分の他に、更にその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

[重合禁止剤]

また、本発明の平版印刷版原版の感光層として特に好ましい熱重合性ネガ型感光層においては、ネガ型感光性組成物の製造中或いは保存中において、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物中の不揮発性成分の重量に対して約0.01重量%~約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5重量%~約10重量%が好ましい。

【0086】

[着色剤]

更に、本発明の平版印刷版原版の感光層に、その着色を目的として染料若しくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させることができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、

アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料及び顔料の添加量は全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5重量%～約5重量%が好ましい。

【0087】

[その他の添加剤]

更に、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、バインダーポリマーと付加重合性化合物との合計重量に対し一般的に10重量%以下の範囲で添加することができる。また、後述する膜強度（耐刷性）向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

【0088】

上記の感光層を塗設する際には、該感光層成分の光重合性組成物を種々の有機溶剤に溶かして、該中間層上に塗布するように供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチル

エーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

【0089】

前記感光層の被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の主要な目的である走査露光用平版印刷版原版としては、その被覆量は乾燥後の重量で約 0.1 g/m^2 ～約 10 g/m^2 の範囲が適当である。より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。

【0090】

本発明の第2の態様としての平版印刷版原版によれば、バインダーポリマー、赤外吸収色素、重合開始剤及び重合性化合物を含有する感光層が、 $\text{pH } 10 \sim 13.5$ のアルカリ現像液に対する未露光部の現像速度が 80 nm/sec 以上、かつ、該アルカリ現像液の浸透速度が 100 nF/sec 以下であることを要する。以下に、本発明における「アルカリ現像液に対する現像速度」及び「アルカリ現像液の浸透速度」の測定方法について説明する。

【0091】

[アルカリ現像液に対する現像速度の測定]

ここで、感光層のアルカリ現像液に対する現像速度とは、感光層の膜厚 (m) を現像に要する時間 (sec) で除した値である。

本発明における現像速度の測定方法としては、図1に示すように、アルミニウム支持体上に未露光の感光層を備えたものを $\text{pH } 10 \sim 13.5$ の範囲の一定のアルカリ現像液 (30°C) 中に浸漬し、感光層の溶解挙動をDRM干渉波測定装置で調査した。図1に、感光層の溶解挙動を測定するためのDRM干渉波測定装置の概略図を示す。本発明においては、 640 nm の光を用い干渉により膜厚の

変化を検出した。現像挙動が感光層表面からの非膨潤的現像の場合、膜厚は現像時間に対して徐々に薄くなり、その厚みに応じた干渉波が得られる。また、膨潤的溶解（脱膜的溶解）の場合には、膜厚は現像液の浸透により変化するため、きれいな干渉波が得られない。

【0 0 9 2】

この条件において測定を続け、感光層が完全に除去され、膜厚が0となるまでの時間（現像完了時間）（s）と、感光層の膜厚（ μm ）より、現像速度を以下の式により求めることができる。この現像速度が大きいものほど、現像液により容易に膜が除去され、現像性が良好であると判定する。

（未露光部の）現像速度＝〔感光層厚（ μm ）／記録完了時間（s e c）〕

【0 0 9 3】

[アルカリ現像液の浸透速度の測定]

また、アルカリ現像液の浸透速度とは、導電性支持体上に前記感光層を製膜し、現像液に浸漬した場合の静電容量（F）の変化速度を示す値である。

本発明における浸透性の目安となる静電容量の測定方法としては、図2に示すように、p H 1 0 ～ 1 3 . 5 の範囲の一定のアルカリ現像液（2 8 ℃）中にアルミニウム支持体上に所定の露光量にて露光を行ない、硬化した感光層を備えたものを一方の電極として浸漬し、アルミニウム支持体に導線をつなぎ、他方に通常の電極を用いて電圧を印加する方法が挙げられる。電圧を印加後、浸漬時間の経過に従って現像液が支持体と感光層との界面に浸透し、静電容量が変化する。

【0 0 9 4】

この静電容量が変化するまでにかかる時間（s）と、感光層の膜厚（ μm ）より以下の式により求めることができる。この浸透速度が小さいものほど、現像液の浸透性が低いと判定する。

（露光部の）現像液浸透速度＝

〔感光層厚（ μm ）／静電容量変化が一定になるまでに要する時間（s）〕

【0 0 9 5】

本発明の第2の態様としての平版印刷版原版における感光層の好ましい物性としては、上記測定による p H 1 0 ～ 1 3 . 5 のアルカリ現像液による未露光部の

現像速度が、好ましくは $80 \sim 400 \text{ nm/sec}$ であり、同様のアルカリ現像液の感光層に対する浸透速度は 90 nF/sec 以下であることが好ましい。また、上記測定による $\text{pH } 10 \sim 13.5$ のアルカリ現像液による未露光部の現像速度が、更に好ましくは $90 \sim 200 \text{ nm/sec}$ であり、同様のアルカリ現像液の感光層に対する浸透速度は 80 nF/sec 以下であることが好ましい。現像速度の上限値、或いは、浸透速度の下限値には、特に制限はないが、両者のバランスを考慮するに、未露光部の現像速度は $90 \sim 200 \text{ nm/sec}$ の範囲であることがより好ましく、アルカリ現像液の感光層に対する浸透速度は 80 nF/sec 以下であることが好ましい。

感光層の未露光部の現像速度や硬化後の感光層に対するアルカリ現像液の浸透速度の制御は、常法により行うことができるが、代表的なものとしては、未露光部の現像速度の向上には、親水性の化合物の添加が有用であり、露光部への現像液浸透抑制には、疎水性の化合物の添加手段が有用である。

本発明に係る前記特定バインダーポリマーを使用することで、感光層の現像速度、現像液の浸透速度を容易に上記の好ましい範囲に調製することができる。

【0096】

[支持体]

本発明の平版印刷版原版の支持体としては、従来公知の、平版印刷版原版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。

使用される支持体は寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面に対し、必要に応じ親水性の付与や、強度向上等の目的で、適切な公知の物理的、化学的処理を施してもよい。

【0097】

特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は更に好ましい。また、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0098】

アルミニウム板とは、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム（合金）がラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。以下の説明において、上記に挙げたアルミニウム又はアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えば J I S A 1 0 5 0、J I S A 1 1 0 0、J I S A 3 1 0 3、J I S A 3 0 0 5などを適宜利用することができる。

また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm～0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及びユーザーの希望により適宜変更することができる。アルミニウム基板には適宜必要に応じて後述の基板表面処理が施されてもよい。もちろん施されなくてもよい。

【0099】

(粗面化处理)

粗面化処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレインなどがある。更に塩酸又は硝酸電解液

中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立にするポールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を粗面化するブラシグレイン法のような機械的粗面化法を用いることができ、上記粗面化方法を単独或いは組み合わせて用いることもできる。その中でも粗面化に有用に使用される方法は塩酸又は硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電気量は $50\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$ の範囲である。更に具体的には、 $0.1 \sim 50\%$ の塩酸又は硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、時間 1 秒 \sim 30 分、電流密度 $100\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$ の条件で交流及び／又は直流電解を行うことが好ましい。

【0100】

このように粗面化処理したアルミニウム基板は、酸又はアルカリにより化学的にエッチングされてもよい。好適に用いられるエッチング剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等であり、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ $1 \sim 50\%$ 、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ である。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭 53-12739 号公報に記載されているような $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度の $15 \sim 65$ 重量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭 48-28123 号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。以上のように処理された後、処理面の中心線平均粗さ R_a が $0.2 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ であれば、特に方法条件は限定しない。

【0101】

（陽極酸化処理）

以上のようにして処理され酸化物層を形成したアルミニウム基板には、その後に陽極酸化処理がなされる。

陽極酸化処理は硫酸、燐酸、シュウ酸若しくは硼酸／硼酸ナトリウムの水溶液が単独若しくは複数種類組み合わせて電解浴の主成分として用いられる。この際

、電解液中に少なくとも Al 合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。更には第 2、第 3 成分が添加されていても構わない。ここでいう第 2、3 成分とは、例えば Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては 0～10000 ppm 程度含まれてもよい。陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは 30～500 g/リットル、処理液温 10～70℃で、電流密度 0.1～40 A/m²の範囲で直流又は交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは 0.5～1.5 μm の範囲である。好ましくは 0.5～1.0 μm の範囲である。以上の処理によって作製された支持体が、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアのポア径が 5～10 nm、ポア密度が $8 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$ 個/m² の範囲に入るように処理条件は選択されなければならない。

【0102】

前記支持体表面の親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理としては、シリケート又はポリビニルホスホン酸等による親水化処理が施される。皮膜は Si、又は P 元素量として 2～40 mg/m²、より好ましくは 4～30 mg/m² で形成される。塗布量はケイ光 X 線分析法により測定できる。

【0103】

上記の親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩、又はポリビニルホスホン酸が 1～30 重量%、好ましくは 2～15 重量%であり、25℃の pH が 10～13 である水溶液に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を、例えば 15～80℃で 0.5～120 秒浸漬することにより実施される。

【0104】

前記親水化処理に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の pH を高くするために使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム

、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩若しくは第ⅠⅤＢ族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第ⅠⅤＢ族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。

【0105】

アルカリ土類金属塩若しくは、第ⅠⅤＢ族金属塩は単独又は２種以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は０．０１～１０重量％であり、更に好ましい範囲は０．０５～５．０重量％である。また、米国特許第３，６５８，６６２号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。特公昭４６－２７４８１号、特開昭５２－５８６０２号、特開昭５２－３０５０３号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理及び親水化処理を組合せた表面処理も有用である。

【0106】

[中間層]

本発明における平版印刷版原版には、感光層と基板との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭５０－７４８１号、特開昭５４－７２１０４号、特開昭５９－１０１６５１号、特開昭６０－１４９４９１号、特開昭６０－２３２９９８号、特開平３－５６１７７号、特開平４－２８２６３７号、特開平５－１６５５８号、特開平５－２４６１７１号、特開平７－１５９９８３号、特開平７－３１４９３７号、特開平８－２０２０２５号、特開平８－３２０５５１号、特開平９－３４１０４号、特開平９－２３６９１１号、特開平９－２６９５９３号、特開平１０－６９０９２号、特開平１０－１１５９３１号、特開平１０－１６１３１７号、特開平１０－２６０５３６号、特開平１０－２８２６８２号、特開平１１－８４６７４号、特願平８－２２５３３５号、特願平８－２７００９８号、特願平９－１９５８

63号、特願平9-195864号、特願平9-89646号、特願平9-106068号、特願平9-183834号、特願平9-264311号、特願平9-127232号、特願平9-245419号、特願平10-127602号、特願平10-170202号、特願平11-36377号、特願平11-165861号、特願平11-284091号、特願2000-14697号等に記載のものを挙げるができる。

【0107】

[保護層]

本発明の好ましい形態である熱重合性ネガ型感光層を有する平版印刷版原版には、通常、露光を大気中で行うため、前述の感光層の上に、更に、保護層を設けることが好ましい。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることがよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。ポリビニルアルコールの具体例としては71～100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げるができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA

- 120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217E、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

【0108】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の感光層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改善すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292,501号、米国特許第44,563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60重量%混合し、感光層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。

本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0109】

本発明の平版印刷版原版から平版印刷版を製版するために、少なくとも、露光及び現像のプロセスが行われる。

本発明のネガ型平版印刷版原版を露光する光源としては、公知のものを制限なく用いることができる。望ましい光源の波長は300nmから1200nmであ

り、具体的には各種レーザを光源として用いることが好適であり、なかでも、波長 780 nm～1200 nm の赤外線レーザーが好適に用いられる。

露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでも良い。

【0110】

また、本発明の平版印刷版原版に対するその他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視及び紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

【0111】

本発明の平版印刷版原版は、露光された後、現像処理される。かかる現像処理に使用される現像液としては、pH 14 以下のアルカリ水溶液が特に好ましく、より好ましくはアニオン系界面活性剤を含有する pH 8～12 のアルカリ水溶液が使用される。例えば、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は、単独若しくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0112】

また本発明の平版印刷版原版の現像処理においては、現像液中にアニオン界面活性剤 1～20 重量%加えるが、より好ましくは、3～10 重量%で使用される。少なすぎると現像性が悪化し、多すぎると画像の耐摩耗性などの強度が劣化す

るなどの弊害が出る。アニオン界面活性剤としては、例えばラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えばイソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエーテル硫酸エステルのナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリアルスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8～22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、たとえば $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類などが含まれる。

【0113】

必要に応じてベンジルアルコール等の水と混合するような有機溶媒を現像液に加えてもよい。有機溶媒としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。たとえば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1,4-フェニルブタノール、2,2-フェニルブタノール、1,2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総重量に対して1～5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、アニオン界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これはアニオン界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0114】

また、更に必要に応じ、消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他 2-ホスホノブタントリカルボン酸-1, 2, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタノントリカルボン酸-2, 3, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1, 2, 2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に 0.01～5 重量%、より好ましくは 0.01～0.5 重量%の範囲で含有させられる。

【0115】

更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版原版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合米国特許第 4, 882, 246 号に記載されている方法で補充することが好ましい。また、特開昭 50-26601 号、同 58-54341 号、特公昭 56-39464 号、同 56-42860 号、同 57-7427 号の各公報に記載されている現像液も好ましい。

【0116】

このようにして現像処理された平版印刷版原版は、特開昭 54-8002 号、

同 5 5 - 1 1 5 0 4 5 号、同 5 9 - 5 8 4 3 1 号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版原版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られている P S 版用プレートクリーナーが使用され、例えば、C L - 1, C L - 2, C P, C N - 4, C N, C G - 1, P C - 1, S R, I C (富士写真フイルム株式会社製) 等が挙げられる。

【 0 1 1 7 】

本発明の平版印刷版原版の製版プロセスとして、必要に応じ、光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。

通常、現像前の加熱は 1 5 0 ℃以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部における所望されない硬化反応を引き起こす等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することができる。通常は加熱温度が 2 0 0 ~ 5 0 0 ℃の範囲で実施される。現像後の加熱温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じるおそれがある。

【 0 1 1 8 】

以上の処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られている P S 版用プレートクリーナーが使用され、例えば、C L - 1, C L - 2, C P, C N - 4, C N, C G - 1, P C - 1, S R, I C (富士写真フイルム株式会社製) 等が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0120】

〔合成例 1、バインダーポリマー (P-1)〕

M-1 (17.1 g)、PC-1M (6.1 g)、M-3 (4.0)、M-4 (2.8 g) 及び 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) (和光純薬社製) (0.21 g) の、ジメチルアセトアミド (35 g) 溶液に、窒素気流下、75℃で、ジメチルアセトアミド (35 g) 中に 2.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、75℃で 2 時間攪拌した。放冷後、この溶液を激しく攪拌している水 (2 L) 中に投入し、1 時間攪拌した。析出した白色固体を、ろ別、乾燥することにより、表 1 に記載のバインダーポリマー (P-1) の前駆体を得た。

続いて、この前駆体 (21 g) と、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド (フリーラジカル) (0.2 g) と、tert-ブタノール (10 g) と、をジメチルアセトアミド (120 g) に溶解させ、0℃で塩酸により溶液を酸性とし、30 分間 0℃で攪拌した。そして、この溶液を激しく攪拌している水 (2 L) 中に投入し、1 時間攪拌した。析出した白色固体を、ろ別、乾燥することにより、表 1 に記載のバインダーポリマー (P-1) を得た。このバインダーポリマー (P-1) を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定したところ、重量平均分子量はポリスチレン換算で 12.1 万であり、酸価は 0.81 meq/g であった。更に、得られたバインダーポリマー (P-1) の同定を NMR、IR スペクトルにより行った。

【0121】

〔合成例 2、バインダーポリマー (P-11)〕

M-1 (20 g)、M-2 (24 g)、PC-2M (5.5 g)、及びジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (和光純薬社製) (0.21 g) の、ジメチルアセトアミド (58 g) 溶液に、窒素気流下、75℃で、ジメチルアセトアミド (58 g) 中に 2.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、

更に、75℃で2時間攪拌した。放冷後、この溶液を激しく攪拌している水（3 L）中に投入し、1時間攪拌した。析出した白色固体を、ろ別、乾燥することにより、表1に記載のバインダーポリマー（P-11）の前駆体を得た。

続いて、この前駆体（48 g）と、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（フリーラジカル）（0.15 g）と、tert-ブタノール（17 g）と、ジメチルアセトアミド（274 g）に溶解させ、0℃で1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン（62. 8 g）を2時間かけて滴下後、24時間室温で攪拌した。その後、0℃で塩酸により溶液を酸性とし、30分間0℃で攪拌した。そして、この溶液を激しく攪拌している水（3 L）中に投入し、1時間攪拌した。析出した白色固体を、ろ別、乾燥することにより、表1に記載のバインダーポリマー（P-11）を得た。このバインダーポリマー（P-11）を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定したところ、重量平均分子量はポリスチレン換算で10. 1万であり、酸価は0. 62 meq/gであった。更に、得られたバインダーポリマー（P-11）の同定をNMR、IRスペクトルにより行った。

【0122】

同様にして表1に記載のバインダーポリマー（P-2）～（P-10）、（P-12）～（P-14）を得た。

【0123】

【表 1】

バインダー ポリマー	ポリマー のタイプ	一般式(I)で表され る繰返し単位	a	b	c	d	酸価 (meq/g)	分子量 (万)
P-1	T-1	PC-1	39	30	13	18	0.81	12.1
P-2	T-1	PC-2	36	30	12	22	0.82	10.3
P-3	T-1	PC-3	36	30	12	22	0.81	9.5
P-4	T-1	PC-4	40	30	18	12	1.14	8.6
P-5	T-1	PC-9	30	30	15	25	1.02	10.0
P-6	T-1	PC-11	30	30	20	20	1.06	7.9
P-7	T-2	PC-1	40	40	20	—	0.84	15.6
P-8	T-2	PC-5	40	35	25	—	1.01	10.0
P-9	T-2	PC-6	40	40	20	—	0.85	18.1
P-10	T-2	※	48	40	12	—	0.53	8.5
P-11	T-2	PC-2	42	44	14	—	0.62	10.1
P-12	T-2	PC-3	40	42	18	—	0.80	10.6
P-13	T-2	PC-4	40	42	18	—	0.77	10.6
P-14	T-2	PC-8	48	40	12	—	0.53	7.5

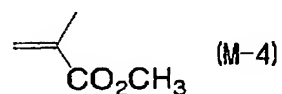
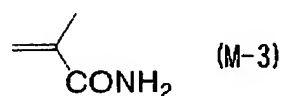
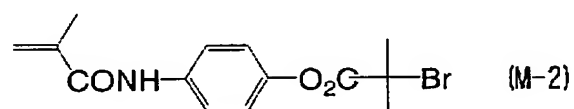
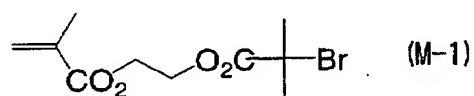
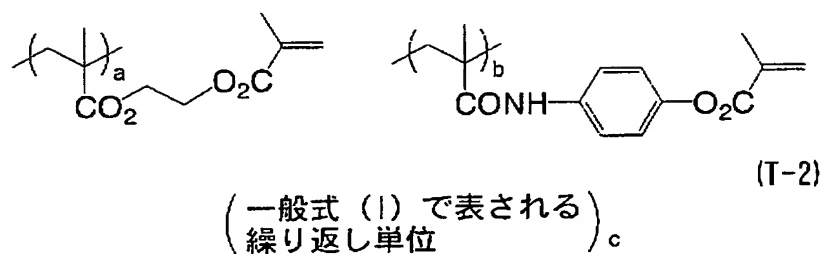
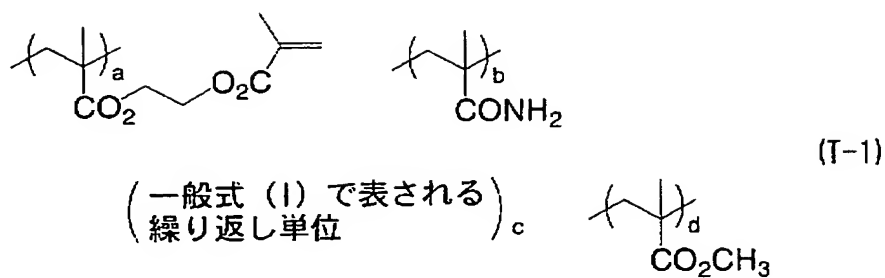
※は、PC-7の10mol%とメタクル酸ユニットの2mol%とからなるもの

【0124】

ここで、表1に記載のポリマータイプ(T-1)及び(T-2)の構造と、その構造を構成する原料モノマーの構造(M-1)～(M-4)を以下に示す。

【0125】

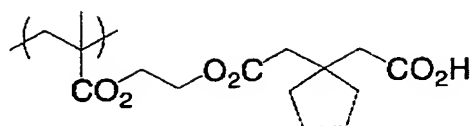
【化 20】



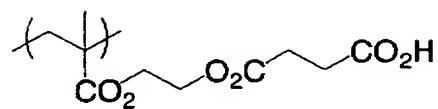
【0126】

また、表 1 に記載の一般式 (I) で表される繰り返し単位の構造 (PC-1) ~ (PC-11) を以下に示す。

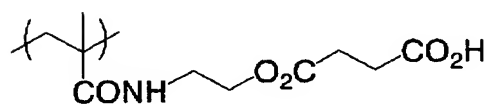
【化 21】



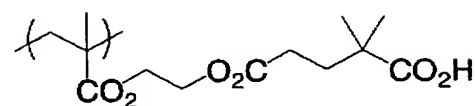
PC-1



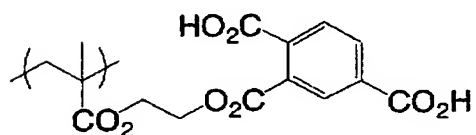
PC-2



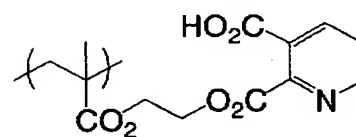
PC-3



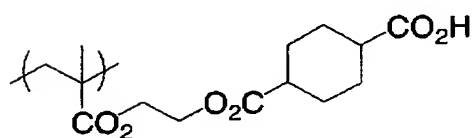
PC-4



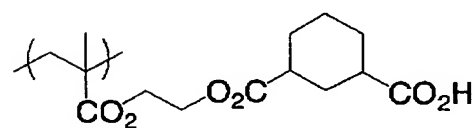
PC-5



PC-6



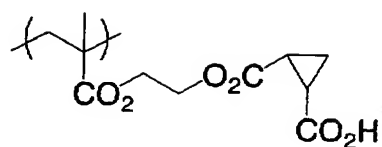
PC-7



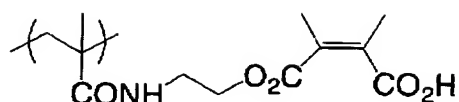
PC-8

【0127】

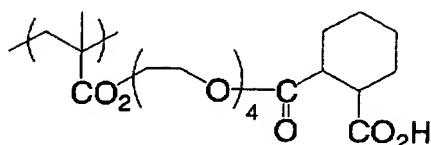
【化 22】



PC-9

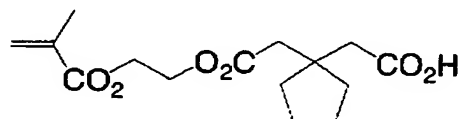


PC-10



PC-11

ここで、PC-1M~PC-11MをPC-1~PC-11のユニットの原料モノマー（メタクリロイル体）であると定義する。例えば、PC-1Mは下記の構造となる。



【0128】

〔実施例 1 ~ 14〕

以下の手順で平版印刷版原版を作製し、印刷性能を評価した。結果を表 2 に示す。

【0129】

〔支持体の作成〕

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含む J I S A 1050 合金の溶湯を清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鑄造法は

DC 鋳造法で行った。凝固した板厚 500 mm の鋳塊を表面から 10 mm 面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように 550℃ で 10 時間均質化処理を行った。

次いで、400℃ で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で 500℃ 60 秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚 0.30 mm のアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さ R_a を 0.2 μm に制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0130】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため 10% アルミン酸ソーダ水溶液で 50℃ 30 秒間脱脂処理を行い、30% 硫酸水溶液で 50℃ 30 秒間中和、スマット除去処理を行った。

次いで、支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1% の硝酸と 0.5% の硝酸アルミを含有する水溶液を 45℃ に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度 20 A/dm²、デューティ比 1:1 の交番波形でアノード側電気量 240 C/dm² を与えることで電解砂目立てを行った。その後 10% アルミン酸ソーダ水溶液で 50℃ 30 秒間エッチング処理を行い、30% 硫酸水溶液で 50℃ 30 秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0131】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸 20% 水溶液を 35℃ で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより 14 A/dm² の直流で電解処理を行うことで 2.5 g/m² の陽極酸化皮膜を作成した。

その後、印刷版非画像部における親水性を高めるため、シリケート処理を行った。処理は 3 号珪酸ソーダ 1.5% 水溶液を 70℃ に保ちアルミウェブの接触時間が 15 秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Si の付着量は 10 mg/m²

であった。

以上により作成した支持体の R_a (中心線表面粗さ) は $0.25 \mu m$ であった。

【0132】

[感光層の塗設]

このようなアルミニウム支持体上に、下記感光層塗布液をワイヤバーで塗布し、温風式乾燥装置にて $125^\circ C$ で 27 秒間乾燥して感光層を形成した。乾燥後の塗布量は $1.2 g/m^2$ であった。

【0133】

(感光層塗布液)

・重合性化合物	2.0 g
(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)	
・バインダーポリマー	2.0 g
(表1中に記載のバインダーポリマー (P-1) ~ (P-14))	
・赤外線吸収剤 (表2中に記載の化合物)	0.08 g
・重合開始剤 (表2中に記載の化合物)	0.3 g
・フッ素系ノニオン界面活性剤	0.01 g
(大日本インキ化学工業 (株) 製、メガファック F-176)	
・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04 g
・メチルエチルケトン	9.0 g
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	8.0 g
・メタノール	10.0 g

【0134】

[保護層の塗設]

この感光層上に必要に応じてポリビニルアルコール (ケン化度 98 モル%、重合度 550) の 3 重量% の水溶液を乾燥塗布重量が $2 g/m^2$ となるように塗布し、 $100^\circ C$ で 2 分間乾燥した。

【0135】

[平版印刷版原版の露光]

上記のように得られた平版印刷版原版を、水冷式 40 W 赤外線半導体レーザーを搭載した Cre o 社製 Trendsetter 3244 VFS にて、出力 9 W、外面ドラム回転数 210 rpm、版面エネルギー 100 mJ/cm²、解像度 2400 dpi の条件で露光した。

【0136】

[現像／製版]

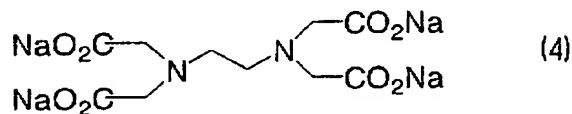
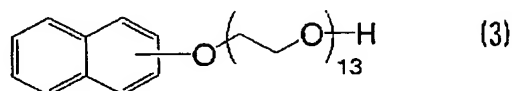
露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン 900 N に、下記の組成の現像液とフィニッシャー富士写真フイルム（株）製 FN-6 の 1：1 水希釈液現像をそれぞれ仕込み、30℃で現像／製版し、平版印刷版を得た。

(現像液)

・ 純水	95 g
・ 下記式 (3) の構造を有する化合物	5 g
・ KOH	0.06 g
・ 炭酸カリウム	0.2 g
・ 下記式 (4) の構造を有する化合物	0.2 g

【0137】

【化 23】



【0138】

[画像部耐刷性試験]

印刷機として小森コーポレーション（株）製リスロンを使用し、インキとして大日本インキ（株）社製グラフ G (N) を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって画像部耐刷性を調べた。数字が大きいほど耐刷性がよい。

【0 1 3 9】

[網点耐刷性強制試験]

印刷機として小森コーポレーション（株）製リスロンを使用し、インキとして大日本インキ社製グラフ G（N）を使用した。印刷開始から 5, 0 0 0 枚目に富士写真フイルム（株）製 P S プレートクリーナー C L - 2 を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1 0, 0 0 0 枚印刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。

【0 1 4 0】

【表 2】

	バインダー ポリマー	重合開始剤	赤外線吸収剤	耐刷性		バインダー単独		感光層	
				画像部	網点部	現像速度 (nm/sec)	浸透速度 (nF/sec)	現像速度 (nm/sec)	浸透速度 (nF/sec)
実施例 1	P-1	OI-5	IR-3	39	◎	20	50	120	100
実施例 2	P-2	OI-5	IR-3	39	◎	30	45	200	100
実施例 3	P-3	OI-2	IR-2	35	○	30	45	200	90
実施例 4	P-4	OI-3	IR-3	38	○	20	50	300	100
実施例 5	P-5	OI-1	IR-2	36	○	20	45	250	80
実施例 6	P-6	OI-6	IR-1	40	○	15	39	100	75
実施例 7	P-7	OI-5	IR-3	40	◎	20	50	110	90
実施例 8	P-8	OI-3	IR-3	39	○	10	50	150	85
実施例 9	P-9	OI-4	IR-2	39	○	15	50	160	100
実施例 10	P-10	OI-4	IR-1	38	○	10	50	160	100
実施例 11	P-11	OI-5	IR-3	42	◎	30	40	200	90
実施例 12	P-12	OI-5	IR-1	37	○	25	46	200	90
実施例 13	P-13	OI-6	IR-1	38	○	16	44	180	40
実施例 14	P-14	OI-3	IR-2	35	○	7.0	51	180	78
比較例 1	P-21	OI-5	IR-3	20	×	0.1	70	45	116
比較例 2	P-22	OI-6	IR-3	25	○	0.1	40	85	280

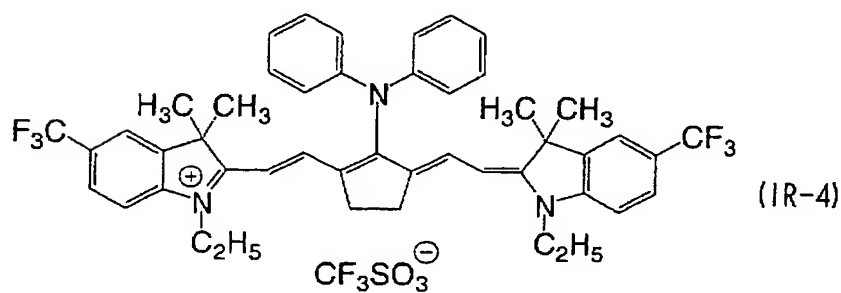
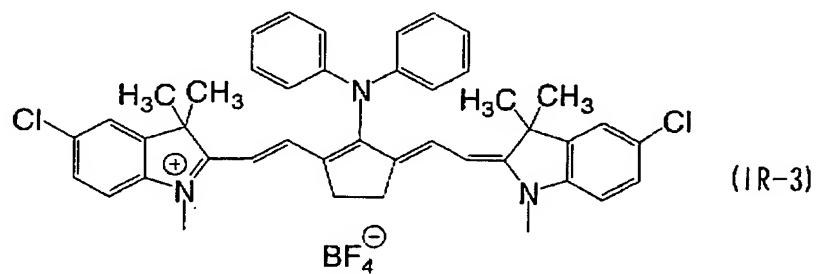
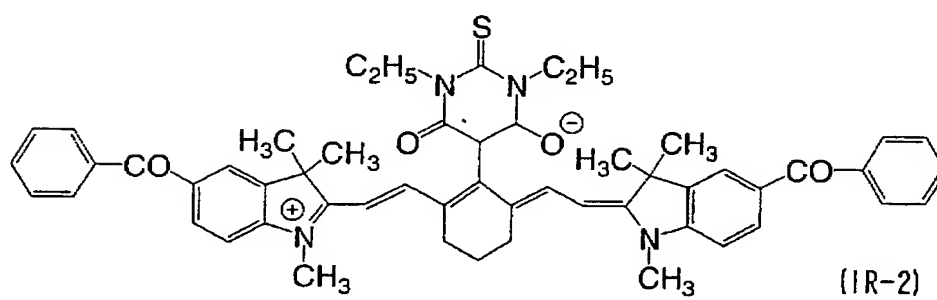
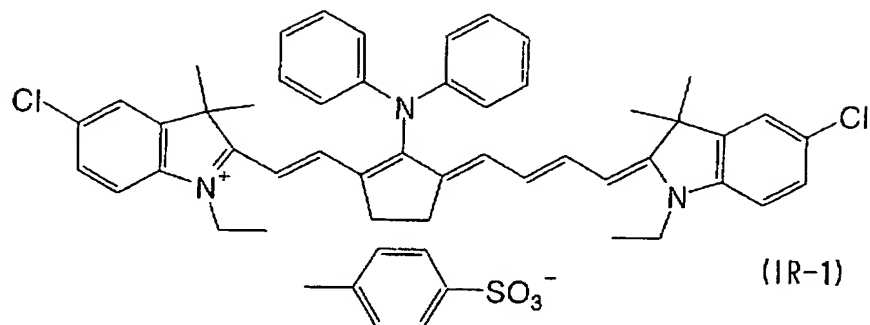
【0141】

ここで、表 2 中の赤外線吸収剤の構造 (IR-1) ~ (IR-4)、重合開始

剤の構造 (O I-1) ~ (O I-6) を以下に示す。

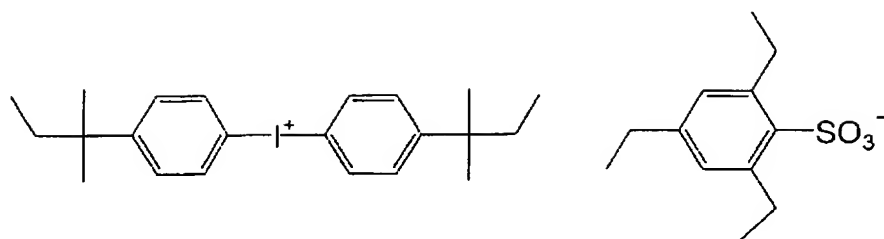
【0142】

【化24】

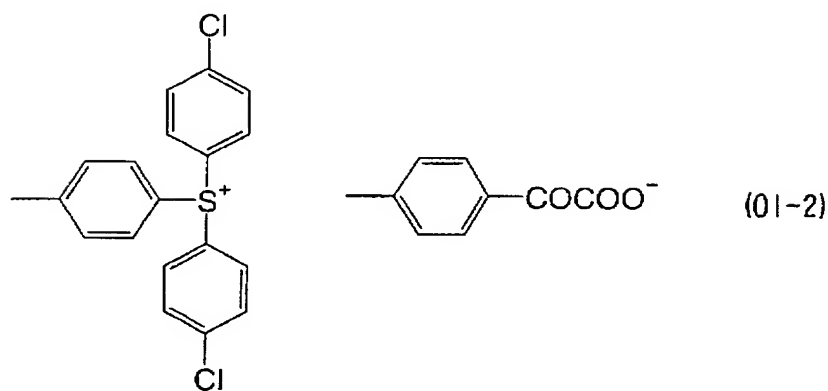


【0143】

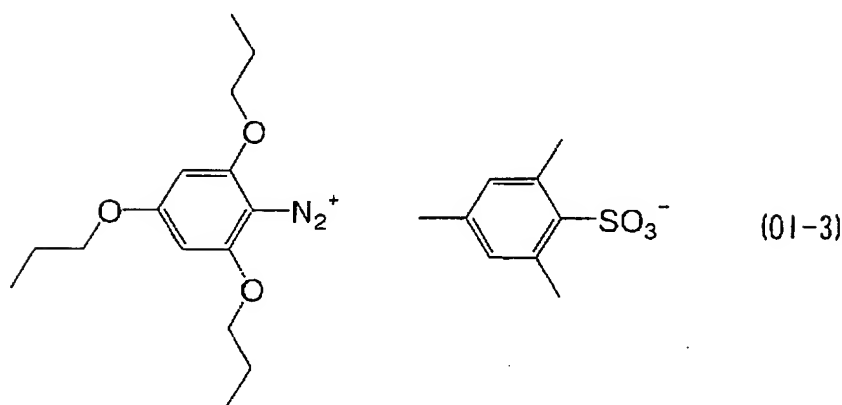
【化25】



(01-1)



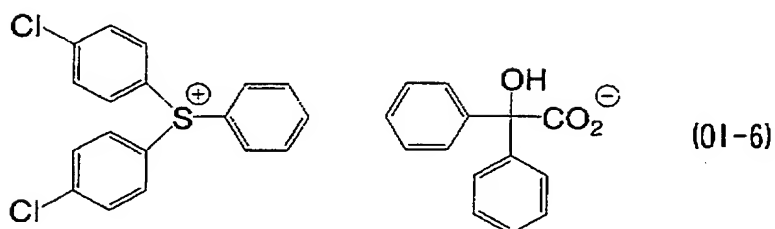
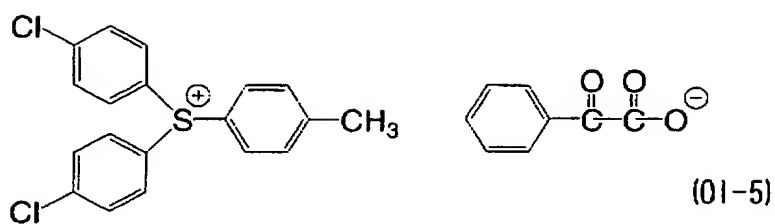
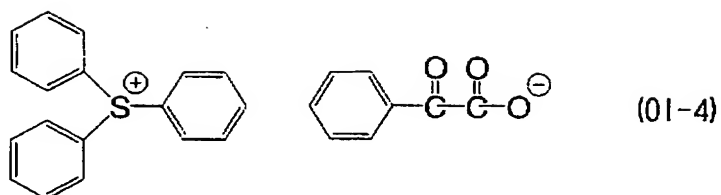
(01-2)



(01-3)

【0144】

【化 26】



【0145】

表2から明らかなように、一般式(I)で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマーを含有する感光層を設けた平版印刷版原版からは、非常に優れた耐刷性を有する印刷版が得られた。

【0146】

[比較例1、2]

実施例1～14と同じアルミニウム板上に、下記感光層塗布液をワイヤバーで塗布し、温風式乾燥装置にて125℃で27秒間乾燥して感光層を形成した以外は、実施例1～14と同様の方法で比較例1、2における平版印刷版原版を作製した。感光層の乾燥後の塗布量は1.2g/m²であった。

【0147】

(感光層塗布液)

- ・ 重合性化合物 2.0 g
(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)
- ・ バインダーポリマー 2.0 g
(下記構造のバインダーポリマー (P-21)、(P-22))
- ・ 増感色素 (赤外線吸収剤: IR-3) 0.2 g
- ・ 重合開始剤 (表2中に記載の化合物) 0.4 g
- ・ フッ素系ノニオン界面活性剤 0.03 g
(大日本インキ化学工業(株)製、メガファックF-177)
- ・ 熱重合禁止剤 0.01 g
(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩)
- ・ 下記組成の着色顔料分散物 2.0 g
- ・ メチルエチルケトン 20.0 g
- ・ プロピレングリコールモノメチルエーテル 20.0 g

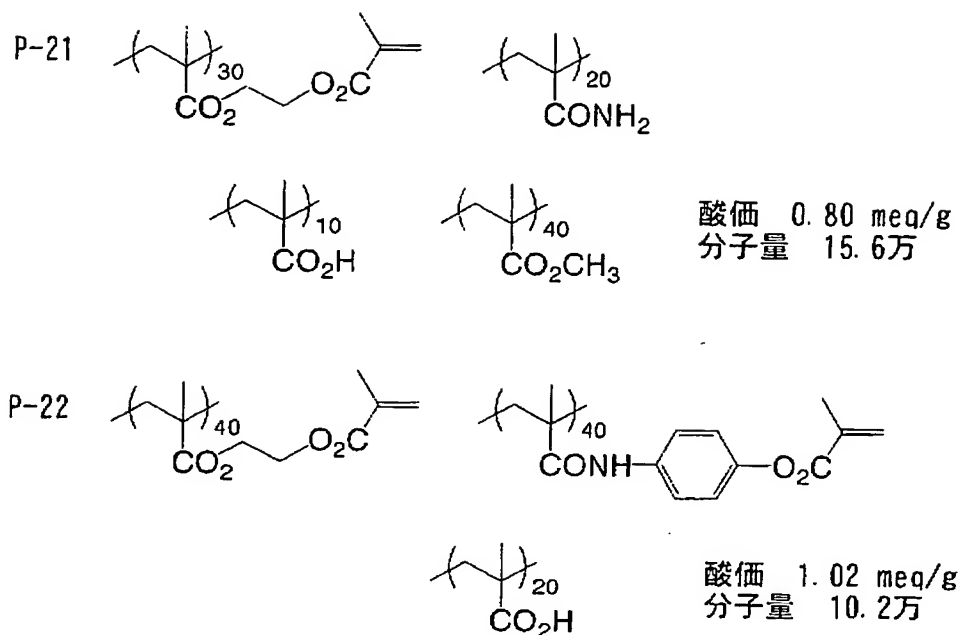
【0148】

(着色顔料分散物組成)

- ・ Pigment Blue 15:6 15重量部
- ・ アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 10重量部
(共重合モル比80／20、重量平均分子量4万)
- ・ シクロヘキサノン 15重量部
- ・ メトキシプロピルアセテート 20重量部
- ・ プロピレングリコールモノメチルエーテル 40重量部

【0149】

【化 27】



【0150】

得られた平版印刷版原版を、実施例 1～14 と同様の方法で、露光、現像及び製版し、画像部耐刷性試験、及び、網点耐刷性強制試験に供した。その結果を表 2 に併記する。

表 2 に明らかなように、一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマーを含有しない感光層を設けた平版印刷版原版は、現像液に対する現像速度が低く、更に、現像液の浸透速度が早いことがわかる。その結果、比較例 1 及び 2 の平版印刷版は共に実施例 1～14 の平版印刷版に比べ耐刷性が低く、特に、比較例 1 の平版印刷版では網点の版飛びがみられた。

【0151】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の第 1 の態様における平版印刷版原版は、一般式 (I) で表される繰り返し構造を有するバインダーポリマーを含有する感光層を設けることによって、非常に高い耐刷性を有する平版印刷版原版を与える。また、本発明の第 2 の態様における平版印刷版原版は、耐刷性と画像形成性に優れる

という効果を奏する。また、本発明の平版印刷版原版はレーザ光による走査露光に適しており、高速での書き込みが可能であり、高い生産性を併せ持つ。

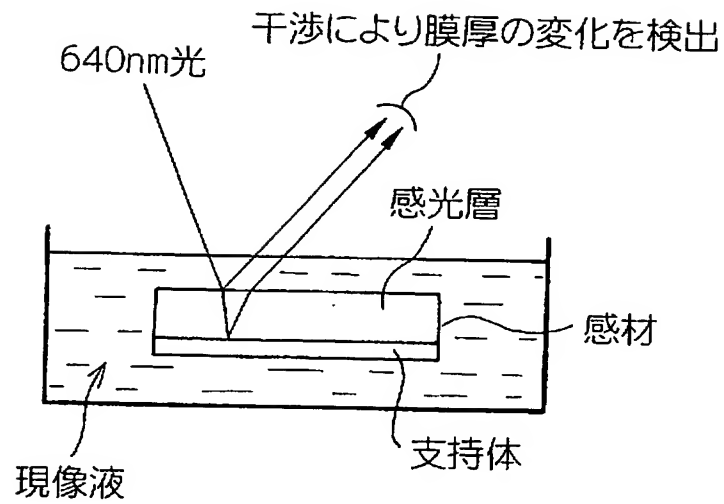
【図面の簡単な説明】

【図 1】 感光層の溶解挙動を測定するための D R M 干渉波測定装置の一例を示す概略構成図である。

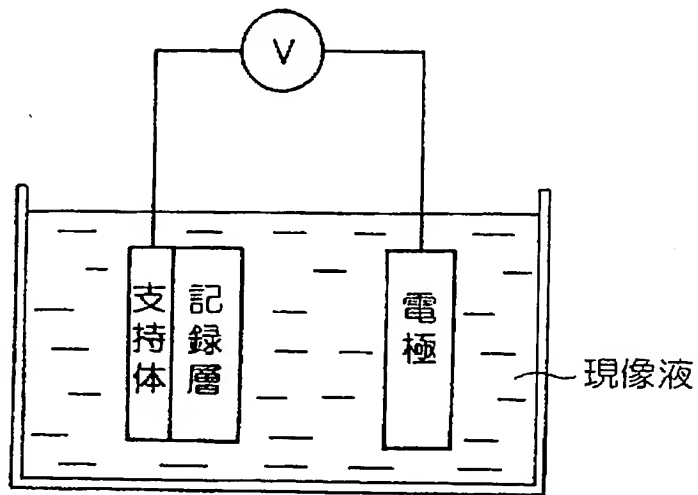
【図 2】 現像液の感光層への浸透性を評価するのに用いられる静電容量の測定方法の一例を示す概略構成図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



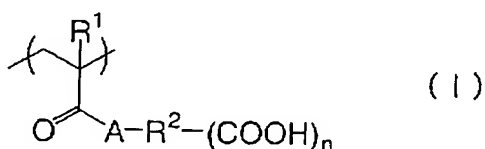
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐刷性と画像形成性に優れ、更に、特にレーザー光による描画に適した平版印刷版原版を提供すること。

【解決手段】 本発明の第 1 の態様の平版印刷版原版は、支持体上に、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマー、赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物を含有する感光層を備えてなる。

【化 1】



(一般式 (I) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は連結基を表す。 A は酸素原子又は $-\text{NR}^3-$ を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の一価の炭化水素基を表す。 n は 1 ～ 5 の整数を表す。)

また、本発明の第 2 の態様の平版印刷版原版は、支持体上に、バインダーポリマー、赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物を含有し、 $\text{pH} 10 \sim 13.5$ のアルカリ現像液に対する未露光部の現像速度が 80 nm/sec 以上、かつ、該アルカリ現像液の浸透速度が 100 nF/sec 以下である感光層を備えてなる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 9 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社